

Title	光誘起相転移によって生成されたスピנקロスオーバー錯体における散逸構造(Dissertation_全文)
Author(s)	西原, 大志
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2014-03-24
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18057
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

学位論文

光誘起相転移によって生成された
スピנקロスオーバー錯体における散逸構造

Dissipative structure
created by photo-induced phase transition
in the spin crossover complex

平成 25 年 12 月博士 (理学) 申請

京都大学大学院理学研究科
物理学・宇宙物理学専攻

西原 大志

Abstract

Photo-induced phase transition (PIPT) phenomena in molecular crystals have been extensively studied from the viewpoints of developing new material phases. Local excited states generated by visible photons and cooperative interactions between molecules play important roles in the PIPT process. In the case that the excess energy during the relaxation process is much larger than the energy difference between the relaxed-excited state and the ground state, such a local relaxed-excited state may proliferate through cooperative interactions between molecules, giving rise to a globally ordered state.

Many studies have been devoted to clarify the relaxation mechanism and macroscopic properties of photo-induced states by pulsed light excitations. As the result, new material phases have been observed. However, dynamics of the photo-induced states under continuous wave (cw) light irradiation have been still unclear. A system into which energy is supplied continuously is called a non-equilibrium open system. Novel “dissipative structures” have reportedly been observed in a non-equilibrium open system with nonlinear responses: for example, oscillation and chaos phenomena. Since nonlinear aspects originating in cooperative interactions are frequently observed in the PIPT process, the emergence of the dissipative structures in PIPT process is expected. However, the dissipative structures have not yet been observed in PIPT materials. Since photo-induced state is usually monitored by macroscopic methods, where detailed microscopic spatial and temporal information is averaged over the entire sample, observation of dissipative structures is difficult. The proper combination of spatio temporal resolved measurement method and an appropriate material gives an opportunity to observe dissipative structures in the PIPT processes. The direct observation of dissipative structures facilitates the possibility of discovering and developing new material states.

This thesis reports on observation of the dissipative structures created by photo-induced phase transition in the iron (II) spin crossover (SC) complex $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$, using time-resolved image measurements under cw light irradiation. First, the proper combination of the material and methods for observation of dissipative structures is discussed. The SC complex exhibits spin conversion of the iron (II) ion between the $^5\text{T}_2$ high-spin state and the $^1\text{A}_1$ low-spin state under perturbations such as changes in temperature and light excitation. In contrary to most of the studied PIPT materials, in $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$, a spin transition can be induced using cw light irradiation, realizing a non-equilibrium open system. The SC complex shows strong cooperative interactions, resulting in nonlinear response to light irradiation. In the spin-transition process, many physical quantities change: optical properties, magnetic susceptibility, and size of the unit cell. To study the dynamics of the photo-induced state in the SC complex, the time-resolved imaging system is designed for measuring a so-called speckle pattern image. The speckle pattern image is caused by the mutual interference of the scattered light from the sample surface. The speckle image is sensitive to the change of surface geometry with size on the order of the wavelength of light, and can monitor the surface geometry induced by the change of the size of

the unit cell.

Secondly, the author reports on the observation of the spatial and temporal fluctuations of the speckle pattern between 73 and 82 K. Although the spin state of the entire sample reached to the steady state condition, the speckle pattern continued to fluctuate spatially and temporally. The fluctuation seems to oscillate with a defined frequency. To discuss this fluctuation of the speckle pattern quantitatively, the dynamic structure factor is calculated from the speckle intensity. The dynamic structure factor clearly indicates that the fluctuation has a resonance frequency that strongly depends on the temperature. The dissipative structure in the photo-induced state under cw light irradiation has been successfully observed. The resonance frequency of the fluctuation of the speckle intensity increases with an increase of temperature from 73 to 82 K, where it reached to about 0.4 Hz. The temperature dependence of the resonance frequency shows almost the same tendency as that of the relaxation rate of photo-induced state. The result suggests that the oscillation of the speckle intensity is related to the relaxation of photo-induced state. From the dynamic structure factor, the spatial correlation length of 10 μm is obtained.

Finally, the spatial correlation length and the resonance frequency are discussed. Such a long spatial correlation can be qualitatively explained by the long-range elastic interaction between the SC complexes. To describe the oscillation of speckle intensity and the temperature dependence of the resonance frequency, the phenomenological model accounting for the decoupling between the spin state and the lattice volume is proposed. It has been revealed that this dissipative structure in $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ is governed by the nonlinear interaction between the spin-state transition and the lattice-volume change at the surface under cw light irradiation. This direct observation of dissipative structures constitutes a new model system of discovering and developing new material states.

概要

光誘起相転移とは光照射によって生じる巨視的な構造変化である。光誘起相転移過程では、可視光照射で生じた局所的な励起状態と分子間に働く協同効果が重要な役割を果たす。励起状態から電子-格子相互作用を通じて格子系にエネルギーが供給され、局所的な構造変化が生じる。この局所構造変化が分子間の協同効果を通して急激に増加して、最終的には巨視的な秩序をもった相が形成される。光照射によって到達した非平衡状態は光誘起状態と呼ばれ、その中では局所構造変化したサイトが凝集して光誘起相が形成されている。光誘起相転移は新しい物質相の開拓という観点から盛んに研究されている。

多くの物質の光誘起相の寿命は短いため、光誘起相転移の研究では光源としてパルスレーザーが頻繁に用いられ、短時間だけ形成される光誘起相の特徴が明らかになった。対照的に、定常光照射下の様な常に物質が励起している系における光誘起状態の時空間ダイナミクスはほとんどわかっていない。常にエネルギーが供給されている系は非平衡開放系と呼ばれ、非線形応答を伴った非平衡開放系では、振動現象やカオスといった特徴的な秩序構造をもった散逸構造が観測されている。光誘起相転移過程では協同効果に起因した非線形現象が観測されるので、光誘起相転移物質でも散逸構造の発現が期待されるが、これまで観測されてこなかった。これは局所的な情報を平均化して得られた物理量を測定して、光誘起状態が研究されてきたからである。従って、適切な時空間分解測定法と試料を組み合わせれば、光誘起相転移過程でも散逸構造を観測できる可能性がある。定常光照射下の光誘起状態の時空間ダイナミクスを明らかにすることで、これまでとは全く異なる物質相の発見が期待される。

本論文では、時間分解イメージング測定を用いて観測した、定常光照射下のスピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ における光誘起状態の特徴、及び散逸構造について報告する。はじめに、用いた試料の基礎物性と実験方法を説明する。スピנקロスオーバー錯体は温度変化や光照射によってスピン状態が変化する錯体である。他の物質とは異なり、定常光照射でも光誘起相転移が起こる。スピנקロスオーバー錯体は強い協同性を示し、光に対して非線形に応答する。スピン転移過程では、光学特性や格子体積等、様々な物理量が変化する。本研究ではスピנקロスオーバー錯体における光誘起状態を調べるために、スペックルパターンの時間変化を測定した。スペックルパターンとは試料表面の散乱光の干渉によって生じる強度パターンである。スペックルパターンは試料表面における光の波長程度の構造変化に敏感で、格子体積変化に誘起される表面構造の変化を調べることができる。

次に、73 から 82 K で観測したスペックルパターンの時空間揺らぎについて報告する。試料全体のスピン状態は時間変化のない定常状態に到達したが、スペックルパターンは時空間的に揺らぎ続けた。スペックルパターンの揺らぎを定量的に評価するために、スペックル強度の動的構造因子を導出した。動的構造因子はスペックルパターンが特定の共鳴周波数で振動していることを明確に示した。従って、定常光照射下のスピנקロスオーバー錯体では、光誘起相転移によって振動的挙動を示す散逸構造が発現することを明らかにした。また、これは固体系における散逸構造の初めての観測例である。共鳴周波数は温度とともに増加し、82 K では約 0.4 Hz となった。共鳴周波数と緩和速度の間には線型相関が成り立つことがわかった。この結果は、スペックルパターンの振動が光誘起状態の緩和に関係していることを意味している。動的構造因子から、スペックルパターンの空間相関長が約 10 μm であることがわかった。

最後に、この空間相関長、及び共鳴周波数と緩和速度の線型相関について議論した。錯体間の距離に比べて非常に長い空間相関長は、錯体間に働く長距離弾性相互作用によって定性的に説明することができた。また、スペックルパターンの振動現象、及び共鳴周波数と緩和速度の線型相関を説明するために、スピン状態と格子体積が独立変数として扱う現象論モデルを提案した。その結果、表面におけるスピン転移と格子体積の非線形相互作用によって、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の散逸構造が決定されていることを明らかにした。

以上のように本論文では、適切な試料と測定法を組み合わせることにより、定常光照射下の光誘起状態の時空間ダイナミクスについて議論した。本論文の成果は、光誘起相転移の理解を深め、新しい物質相の開拓に貢献するものであり、非平衡開放系における物理の解明に大きく寄与するものである。

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	光誘起相転移	1
1.3	定常光照射下における光誘起相のダイナミクス	3
1.4	散逸構造	5
1.5	本論文の目的と構成	7
第 2 章	スピנקロスオーバー錯体の基礎物性と光誘起相転移	9
2.1	スピנקロスオーバー錯体	9
2.2	協同性を伴ったスピン転移	10
2.3	弾性相互作用モデル	11
2.4	スピנקロスオーバー錯体における光誘起相転移	12
2.5	競合する複数の秩序変数	15
2.5.1	秩序変数、スピン状態と結晶構造の縮退の分裂	15
2.5.2	秩序変数、スピン状態と格子体積の縮退の分裂	16
2.5.3	二変数イジング模型	17
2.6	スピン転移における相分離現象	18
2.7	定常光照射下の相分離	19
2.8	本章のまとめ	20
第 3 章	試料の性質と実験方法	23
3.1	$\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$	23
3.1.1	試料の合成	23
3.1.2	分子構造と結晶構造	24
3.1.3	熱誘起スピン転移と光誘起相転移	24
3.1.4	スピン転移と構造相転移	26
3.2	磁化率測定	28
3.2.1	SQUID 磁束計	28
3.2.2	磁化率からの HS 割合の導出	28
3.2.3	ゼロ磁場分裂の補正	29
3.3	レーザー強度の安定化	30

3.3.1	AOM	30
3.3.2	フィードバック回路の評価	31
3.4	時間分解イメージング測定	32
3.5	スペックルを用いた光誘起状態の時空間ダイナミクスの測定	34
3.5.1	スペックルパターン	34
3.5.2	オブジェクティブスペックル	35
3.5.3	サブジェクティブスペックル	35
3.6	時間分解過渡吸収測定	37
3.7	本章のまとめ	38
第 4 章	実験結果	39
4.1	スピン転移ダイナミクス	39
4.1.1	光誘起状態の生成ダイナミクス	39
4.1.2	光誘起状態の緩和ダイナミクス	40
4.2	定常光照射下における光誘起状態の時空間ダイナミクス	42
4.2.1	スペックルパターンの時空間揺らぎ	42
4.2.2	スペックルパターンの時空間揺らぎの温度依存性	43
4.3	スペックル強度の揺らぎとスピン転移	44
4.4	本章のまとめ	45
第 5 章	光誘起状態における散逸構造	47
5.1	動的構造因子	47
5.2	スペックルパターンの動的構造因子	48
5.3	動的構造因子の温度依存性	50
5.4	動的因子	51
5.5	光誘起状態における散逸構造と緩和過程の相関	53
5.6	本章のまとめ	54
第 6 章	考察	55
6.1	表面構造とスペックルパターン	55
6.2	スペックル強度の揺らぎとスピン状態	59
6.3	空間相関長	60
6.4	現象論モデル	61
6.4.1	スピン状態と格子体積の非線形相互作用を考えた空間不均一モデル	61
6.4.2	Lotka-Volterra 方程式	62
6.5	本章のまとめ	64
第 7 章	結論と展望	65
7.1	本論文の結論	65
7.2	今後の課題と展望	66

付録 A	Appendix	67
A.1	光強度安定化のための負フィードバック回路	67
A.1.1	オペアンプを用いた負フィードバック回路	67
A.1.2	光検出回路	70
A.1.3	可変基準電圧回路	70
A.1.4	差分増幅回路	70
A.1.5	積分回路	71
A.1.6	電流増幅回路	72
A.2	Wiener=Khinchin 定理の証明	73
A.3	離散フーリエ変換における窓関数	74
A.4	動的因子	75
謝辞		77
参考文献		79
外部発表		83

第 1 章

序論

1.1 はじめに

物質の状態は大きく分けて平衡状態と非平衡状態の 2 つに分けることができる。孤立系の平衡状態では、物理量が時間変化せず一定値をとる。平衡状態では外部刺激に対して線型に応答し、平衡状態から少し離れた非平衡状態は、エネルギーが最小、エントロピーが最大になるように平衡状態へと緩和する。これまで熱力学、統計力学は孤立系の平衡状態の物理を体系的に説明することに成功してきた。

しかし、自然界の多くの物質は孤立系ではなく、外部とエネルギーの交換を行い、エネルギーを消費する非平衡開放系である。非平衡開放系では外部とのやり取りによってエントロピーが増大せず、平衡状態では現れない新しい秩序をもった非平衡状態が観測される。エネルギーの供給源としては熱や光が挙げられる。可視光のエネルギーは 1.5 から 3.4 eV で、これは温度に換算すると 17000 から 40000 K に対応する。従って、光をエネルギー源とする非平衡開放系は熱平衡状態から大きく離れた非平衡状態である。光照射下の非平衡状態で観測される特徴的な秩序の代表的な例はレーザー発振である。白色光や電流注入によって電子が励起されているレーザー媒質では反転分布が形成される。レーザー媒質から放出された光を共振器を使って媒質に戻すことで誘導放出が起これ、時間的、空間的にコヒーレンスの揃った光が発生する [1]。また共振器長を変えて光がレーザー媒質に戻るタイミングを変えると、空間的コヒーレンスのないレーザー発振が起これる (カオスレーザー) [1, 2]。レーザー発振では光が特徴的な秩序を持った構造を示すが、物質自体が光照射によって照射前とは全く異なる巨視的な原子・電子秩序を持つことがある。

1.2 光誘起相転移

光によって物質の特性が変化する現象はこれまでも観測されてきた。身近な例としては、CD-R 等の光記録材料におけるレーザーを使ったデータの書き込みや、写真の感光現象が挙げられる。これらの現象では、通常大きな原子移動、構造変化が生じる。図 1.1 に光照射による構造変化の概略図を示す。横軸は原子変異や構造変化を特徴づける配位座標で、縦軸は断熱エネルギーである。基底状態 A の原子配置は配位座標 Q_A で表される。光照射によって、電子は基底状態 A から励起状態 B に励起される。励起状態 B の原子配置は、基底状態のそれとは異なり、配位座標 Q_B で表される。光励起

された電子は余剰エネルギーを電子-格子相互作用を通じて格子系に伝達しながら、励起状態 B の最低エネルギー状態に緩和し、構造変化が起こる。この状態と基底状態の間に熱エネルギーよりも高いポテンシャル障壁がある場合、物質は長時間新しい構造にとどまる。但し、この光照射による構造変化は局所的な領域に限定されている。光照射による局所的な構造変化が構成要素間の相互作用によって急激に増加し、巨視的な構造変化が起こる場合がある。この現象は光誘起相転移現象と呼ばれている [3]。

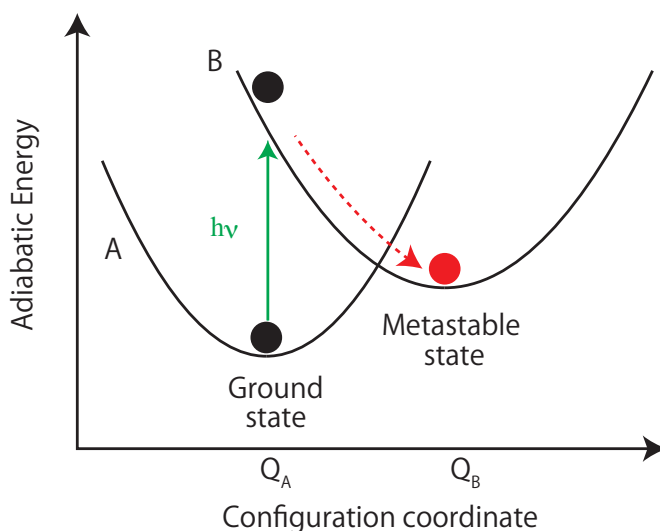


図 1.1 光誘起原子移動、構造変化の概略図。縦軸は断熱エネルギー、横軸は配位座標を表している。配位座標は原子核の位置などに対応する。

図 1.2 に光誘起相転移の概念図を示す。縦軸が自由エネルギー、横軸は系の秩序変数を示している。秩序変数とは系を特徴づける量のことである。光の強度が十分弱い場合には、物質の変化は局所的な領域に限られ、秩序変数は基底状態と同様に γ_A で表される。光の強度が増加するにつれて、この局所的な変化が構成分子間に働く協同効果を通して非線形に増加し、秩序変数が γ_B で表される巨視的な相が生まれる。これが光誘起相転移のメカニズムである。光誘起相転移は、有機電荷移動錯体における中性イオン性転移 [4–7]、遷移金属酸化物や有機電荷移動錯体における絶縁体-金属転移 [8–10]、スピncrossオーバー錯体 [11–13] やプルシアンブルー類似体 [14] における磁性・構造転移、ポリジアセチレンにおける構造相転移 [15, 16] 等、多くの物質系で観測されている。

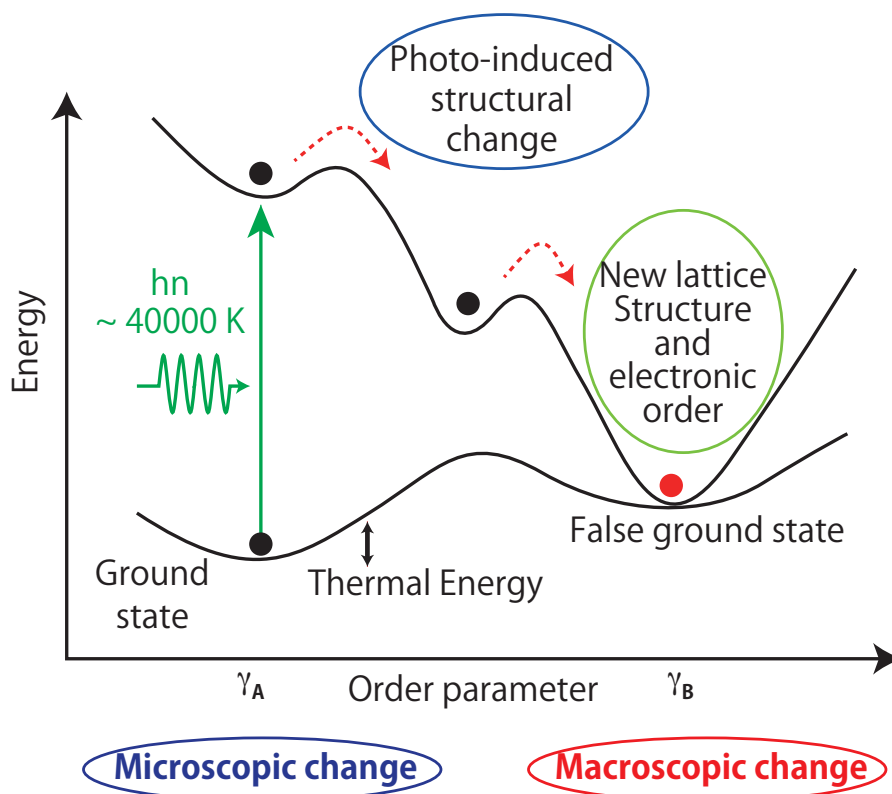


図 1.2 光誘起相転移の概念図。縦軸は自由エネルギー、横軸は秩序変数。

1.3 定常光照射下における光誘起相のダイナミクス

光照射によって現れる非平衡状態は、光誘起状態と呼ばれている。図 1.3(a) に光誘起状態の概念図を示す。光誘起状態ではたくさんの励起状態が生成され、それらが凝縮して長距離の秩序を持った状態が存在する。この凝集相を光誘起相と呼ぶ。これまでの光誘起相転移の研究では、光誘起相の同定とその緩和過程を中心に行われてきた [3]。その結果、温度変化など、他の摂動では現れない秩序をもった光誘起相が観測されてきた。多くの物質の光誘起状態の寿命は非常に短いので、光源として断続的に高強度の光を出力するパルスレーザーが用いられ、短時間だけ形成される光誘起相の特徴が明らかになった [4–9]。図 1.3(b) にパルスレーザー照射による光誘起相転移を示す。パルスレーザーの繰り返し周波数よりも構造変化や光誘起相の緩和時間が速ければ、パルスレーザーは光誘起相転移が起こるための駆動力を与えているだけで、それに伴う構造変化や光誘起相の緩和過程は物質の特性だけで決定される。従って、パルスレーザー照射による光誘起相転移では、主に物質の特性に起因した現象が発現する。

一方、励起状態の寿命が長い物質では、連続波 (continuous wave, cw) レーザーなどを用いた定常光照射でも光誘起相転移が起こる。定常光は連続的に物質を励起するので、図 1.3(c) で示すように、

構造緩和や光誘起相の緩和過程でも、常に物質にエネルギーを供給し続ける。つまり、定常光とパルスレーザー照射下では、物質は異なる非平衡状態に到達している。従って、定常光照射下の光誘起状態はパルスレーザー照射下とは異なる秩序構造を持つことが期待される。定常光照射下の光誘起相転移では光と物質の相互作用に起因した現象が発現する可能性がある。

これまでの光誘起相転移の研究では、吸収、反射率、磁化率といった物理量を測定して行われてきた。これらの物理量は、微視的な量を空間的に平均化して得られる巨視的な量である。パルスレーザー照射下では、光照射直後に物理量の変化が起こり、緩和過程が観測される。一方、定常光照射下では、巨視的な量が時間的に一定である定常状態に到達する。これまで、測定された巨視的な物理量からは、パルスレーザー照射下と比較して、この定常状態に限定された特徴はほとんど観測されてこなかった。しかし近年、光照射によって磁性転移を示すスピントロニクス系で、興味深い実験結果が観測された [17]。それは、定常光の照射条件によって光誘起相の空間分布を制御できることを示唆する結果で、パルスレーザーでは実現できない現象である。図 1.4 にその結果の概略を示す。基底状態の物質に高強度の定常光を短時間照射すると、図 1.4(a) のように励起状態が物質中にラン

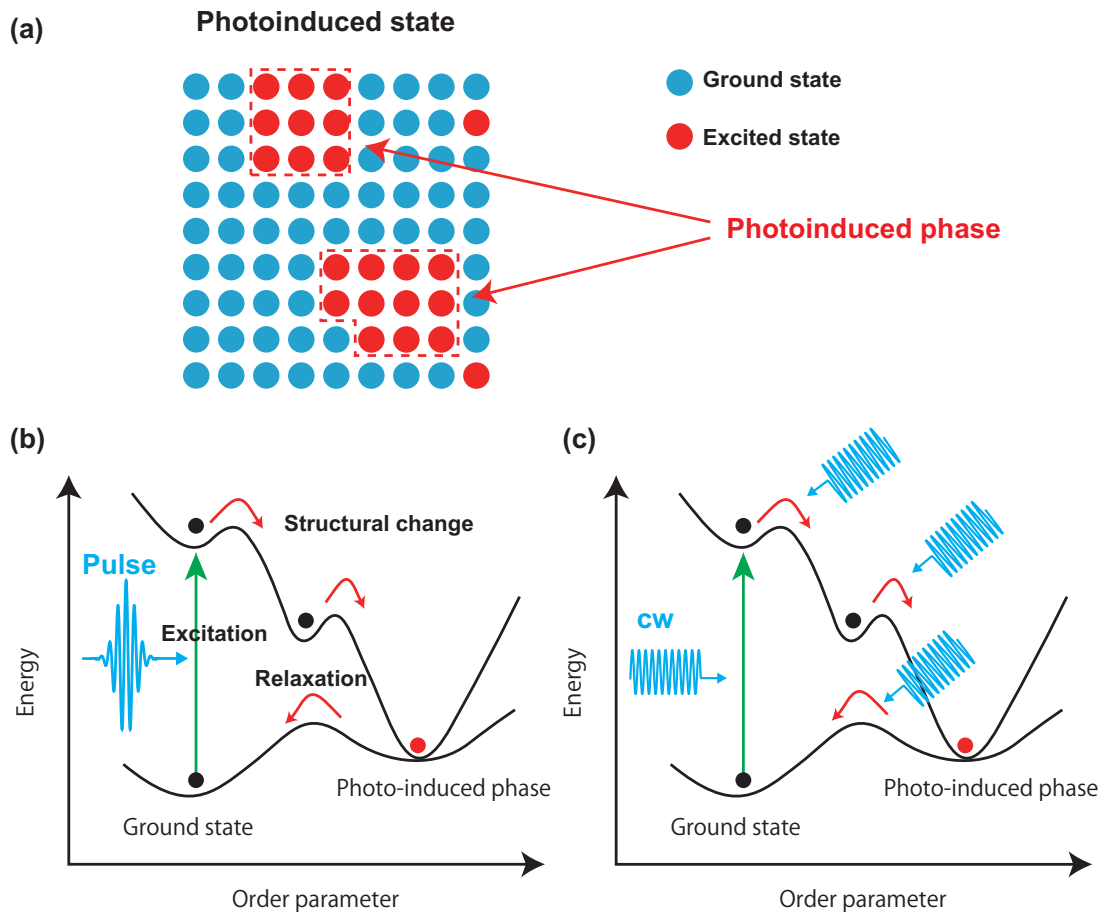


図 1.3 (a) 光誘起状態の概念図。(b) パルスレーザー照射による光誘起相転移の概略図。パルス光は光誘起相転移の駆動力となる励起を行うだけで、それに伴う構造変化や緩和過程は物質の特性に起因する。(c) 定常光照射による光誘起相転移の概略図。励起だけでなく構造変化や緩和過程でも定常光は物質を励起する。

ダムに生成される。一方、低強度の定常光を長時間照射すると、図 1.4(b) のように励起状態が大きな光誘起相を形成する。更に、図 1.4(a) の状態に低強度の定常光を長時間照射すると励起状態が凝集して大きな光誘起相が形成される。この過程では励起状態が全分子に占める割合が時間変化せず、光誘起相の空間分布だけが変化している。この現象は光誘起状態の一部に光誘起相が形成されている時に観測される。この場合、光誘起相の光照射による生成と緩和が同じ時間スケールで起こっており、この条件は光誘起相の生成と緩和の競合領域と呼ばれている [17]。この報告では、光誘起相の空間分布の変化を示唆する間接的な実験結果を観測しており、実際に光誘起相の時空間ダイナミクスを観測している訳ではない。しかし、定常光照射下では光誘起状態が物質中を自由に動き、「動的」な特性を持つことを示唆している。定常光照射のように常にエネルギーが供給されている系において構成要素が相互作用しながら自由運動できる場合、散逸構造と呼ばれる特徴的な動的秩序構造が観測されている。

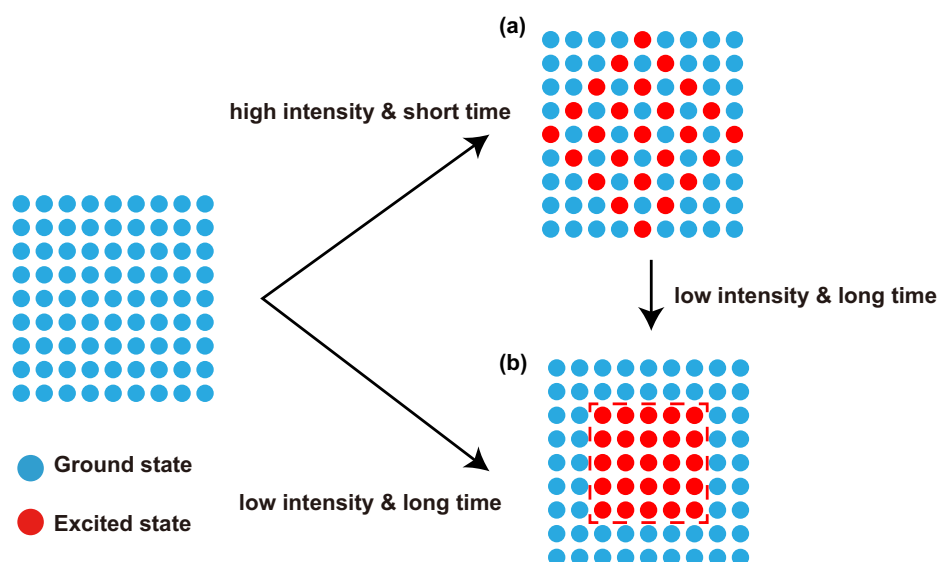


図 1.4 定常光照射下における光誘起相の空間分布の変化。

1.4 散逸構造

気体、液体のような構成要素が自由に動き回ることができる非平衡開放系では、動的な秩序構造をもった定常状態が観測されてきた [18, 19]。代表的な例としてコップの水に下から熱を加えた時に現れる対流構造が挙げられる。図 1.5 に示すように熱が与えられたコップの下部の水は熱膨張に伴う密度減少で上昇し、上部で熱を放出する。熱の放出に伴う密度の増加で水は下部に移動し、再び熱が与えられる。これが繰り返されることで、対流が生じる。ここで重要な点は、対流構造は系の要素間の相互作用によって自発的進行していることである。非平衡開放系において自己組織化によって生じる定常的な秩序構造は散逸構造と呼ばれている。散逸構造では系は外部とエネルギーのやりとりを行い、それを消費しながら秩序構造を保っている。散逸構造をもつ非平衡開放系の研究は液体や気体だけでなく、神経構造や生態系等、幅広い分野で行われている。非平衡系であることから統一的な原理

はまだ見つかっておらず、未解明な点が多い。しかし、散逸構造が観測される系は複数の秩序変数を持ち、それらが相互作用した結果、外部刺激に対して非線形応答を示すという共通の特徴を持っている。

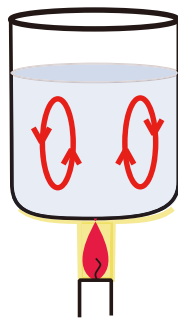


図 1.5 液体に熱を与えた時に現れる対流構造。

この特徴は光誘起相転移過程でも観測されている。光誘起相転移過程では、主に電子状態と構造に関連した複数の秩序変数が変化する。TTF-CA(tetrathiafulvalene-p-chloranil) では電荷移動転移に伴い、構造相転移が起こる [6, 20]。スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ では光照射によってスピン状態と格子体積が変化する [21]。また、光誘起相転移を示す物質では構成要素間の協力効果に起因した、光への非線形応答が観測されている。光への非線形応答としては閾値特性と孵化時間が挙げられる。図 1.6(a) にポリジアセチレンで観測された閾値特性を示す [15]。ポリジアセチレンでは光照射によって色が異なる A 相と B 相間の光誘起相転移が起こる。図 1.6(a) の縦軸は光照射によって変化した量、横軸は励起光密度を表している。励起光密度が $2 \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の閾値を超えると、急激に光誘起相転移が起こっている。励起強度がある値以下では何も変化は起こらないが、それを超えると急激に光誘起相転移が進行する特徴を閾値特性と呼ぶ。また、図 1.6(b) を用いてスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (2-pic=2-aminomethyl-pyridine) で観測された孵化時間を説明する [11]。縦軸は光誘起状態中の基底相の割合を示している。励起強度が $I = 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合、光照射後 20 秒間はほとんど基底相の割合は変化しないが、 $t = 20 \text{ s}$ で急激に光誘起相転移が起こっている。この光誘起相転移が起こるまでの時間を孵化時間と呼ぶ。このように、光誘起相転移を示す物質の光誘起状態では散逸構造を示す非平衡系と同様に、複数の秩序変数及び外場に対する非線形応答が観測されている。従って、定常光照射下の光誘起状態では、散逸構造のような動的な秩序構造を観測できることが期待される。固体中では分子が結晶を構成しているため、散逸構造は観測されてこなかったが、光誘起相は自由に運動することができる。液体・気体系と比較して、固体系では微視的、巨視的なスケールでの理論体系が構築されており、散逸構造の系のサイズ依存性などの解明に適していると考えられる。固体中における散逸構造を観測するためには、まず定常光照射下の光誘起状態の時空間ダイナミクスを観測し、その特徴を明らかにすることが重要である。

そのために、本研究では定常光照射下における動的な定常状態が示唆されたスピנקロスオーバー錯体を研究対象として選んだ。スピנקロスオーバー錯体は協同性の強い物質で、マイクロメートル程度の大きさの単結晶ではバルク試料は異なる特性が現れ始めている [22]。従って、マイクロメートル程度の空間相関を持った散逸構造が観測されることが期待される。そこで本研究では、可視領域の

顕微光学系を用いて光誘起状態の時間ダイナミクスを調べることにした。

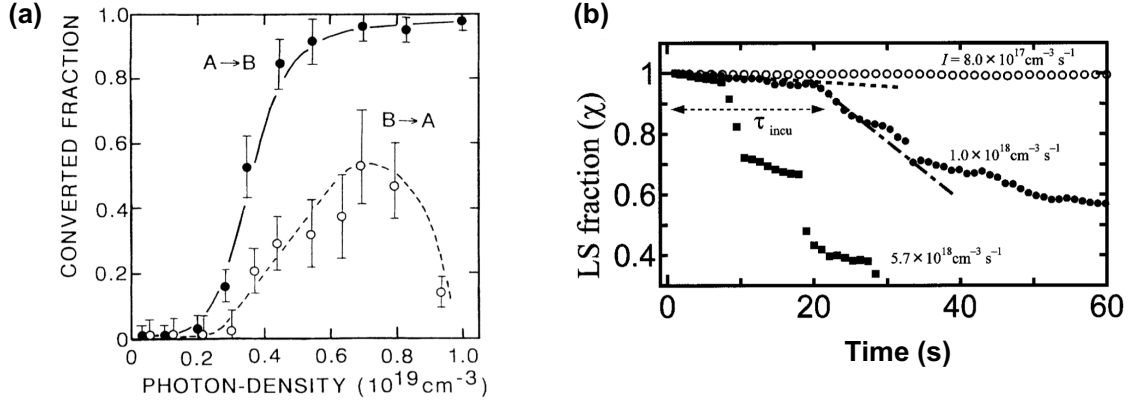


図 1.6 (a) ポリジアセチレンにおける励起強度の閾値特性 [15]。 (b) $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ で観測される孵化時間。縦軸は基底相の割合を示している [11]。

1.5 本論文の目的と構成

本論文の目的は、定常光照射下における光誘起状態の時空間ダイナミクスの特徴を明らかにすること、及び散逸構造を観測することである。本論文の構成は以下のようになっている。

第 2 章では本研究の目的に適した物質として選んだスピנקロスオーバー錯体の基礎物性、及び光誘起相転移について説明する。スピנקロスオーバー錯体は、光誘起相転移過程でスピン状態と構造が変化する物質である。スピנקロスオーバー錯体の特性を説明した後、散逸構造の発現の可能性を議論する。

第 3 章では、試料の基礎物性と測定法の特徴を説明した。用いた試料は代表的なスピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ である。本研究では主に時間分解イメージング測定と時間分解過渡吸収測定を行なった。時間分解イメージング測定ではスペックルパターンの時間変化を検出した。スペックルパターンとは試料の表面から散乱されたコヒーレント光の干渉によって生じる強度パターンである。光誘起相転移過程で起こる表面構造の変化を検出することが出来る。また、時間分解過渡吸収測定では試料全体のスピン状態を調べた。

第 4 章では、時間分解イメージング測定と時間分解過渡吸収測定の実験結果を示す。実験では特に、光誘起相の生成と緩和の競合領域に注目した。時間分解イメージング測定では、スペックルパターンの時空間揺らぎが観測された。第 5 章ではスペックルパターンの時空間揺らぎを定量的に解析するために導出した動的構造因子を示す。動的構造因子とはスペックルパターンの時空間揺らぎを周波数、波数空間で評価した量である。動的構造因子の周波数、波数、温度依存性からスペックルパターンの時空間揺らぎの特徴を調べた。その結果、定常光照射下のスピנקロスオーバー錯体では、光誘起相転移によって振動的挙動を示す散逸構造が形成されることがわかった。第 6 章では、この散逸構造の特徴を、スピン状態と比較しながら議論する。第 7 章では、本論文の結論をまとめ、将来への展望を述べる。

第 2 章

スピנקロスオーバー錯体の基礎物性と光誘起相転移

本章ではスピנקロスオーバー錯体の基礎物性について説明する。スピנקロスオーバー錯体では熱や光照射などの外場によってスピン状態が変化する。2.1 節ではスピנקロスオーバー錯体の一般的な特性を説明する。スピנקロスオーバー錯体のスピン転移は協同的な相転移であり、2.2, 2.3 節では協同性とその模型化について説明する。2.4 節ではスピנקロスオーバー錯体における光誘起相転移を説明する。2.5 節から 2.7 節ではスピנקロスオーバー錯体の非平衡状態で現れる秩序変数の縮退の分裂、相分離現象を説明する。最後の 2.8 節では説明してきたスピנקロスオーバー錯体の特性をまとめて、スピנקロスオーバー錯体が本研究の目的に適した物質なのか議論する。

2.1 スピנקロスオーバー錯体

スピנקロスオーバー錯体とは温度、圧力そして光といった外場によって二つのスピン状態間を転移する錯体群の総称である。遷移金属の五重に縮退した $3d$ 電子軌道は、遷移金属の周りに原子・分子が配位すると、クーロン相互作用によって縮退がとける。ここでは図 2.1(a) のように 6 つの窒素原子が二価鉄イオンに正八面体対称で配位している分子を考える。配位子とのクーロン相互作用によって、二価鉄イオンの $3d$ 電子軌道は三重縮退した t_{2g} 軌道と二重縮退した e_g 軌道に分裂する。このエネルギー分裂の大きさによって電子配置が変化する。図 2.1(a) の右図のように配位子とのクーロン相互作用による軌道間エネルギー分裂が小さい場合は、Hund 則に従って全スピンの最大になるように、 t_{2g} 軌道に 4 つ、 e_g 軌道に 2 つの電子が入り、錯体は全スピン数が $S=2$ の高スピン (**High Spin**, HS) 状態となる。一方、図 2.1(a) の左図のように軌道間のエネルギー分裂が大きい場合は、6 つの電子全てがエネルギーの低い t_{2g} 軌道に入り、錯体は $S=0$ の低スピン (**Low Spin**, LS) 状態となる。HS 状態、LS 状態の Fe-N 間距離はそれぞれ約 2.2、2.0 Å で、スピン状態によって錯体の大きさが変化する。LS 状態では 6 つの電子が全て結合性軌道 t_{2g} に配置され、HS 状態は 2 つの電子が反結合性軌道 e_g に配置されるので、図 2.1(b) で示すように LS 状態の方がエネルギーが低い。

スピנקロスオーバー錯体では、この 2 つのスピン状態を外場によって変化させることができる。スピン状態の変化によって磁性や光学特性が変化する。更に Fe-N 間距離の変化によって、格子体積や結晶構造変化が誘起される。従って、スピנקロスオーバー錯体ではスピン状態の変化を磁化率測

定、吸収・反射測定、X 線構造解析等、様々な測定方法で調べることができる。

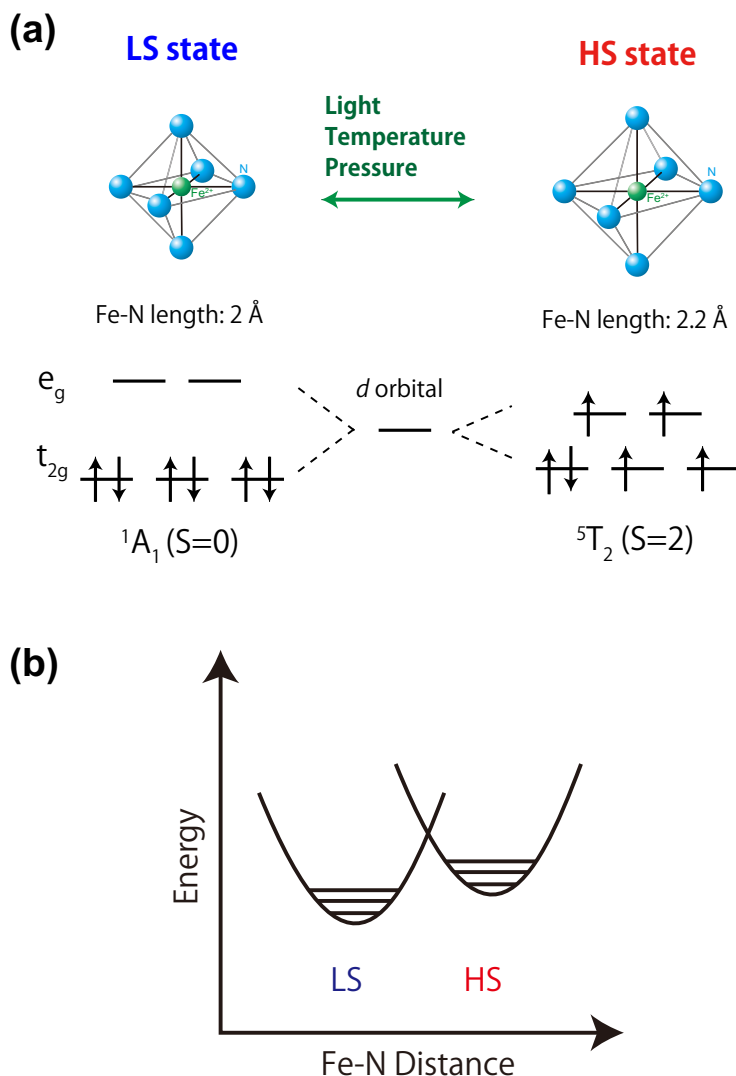


図 2.1 (a) 正八面体配位子場中の $3d^6$ 電子軌道の分裂およびスピנקロスオーバー錯体の様子。

(b) スピנקロスオーバー錯体におけるエネルギーダイアグラム。横軸は Fe-N 間距離。

2.2 協同性を伴ったスピン転移

スピנקロスオーバー錯体におけるスピン転移は、各錯体が独立にスピン転移するのではなく、試料全体で協同的に起こる相転移現象である。協同性は熱容量測定で明確に観測される。図 2.2 に $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ における熱容量の温度依存性を示す [23]。実線が実験結果に対応しており、熱容量の温度依存性にはピーク構造が観測され、スピン転移が一次相転移であることを示している。一次相転移ではエントロピーが不連続に変化する。スピン転移に伴う $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ のエントロピー変化 ΔS の測定値は $48.78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である [23]。スピנקロスオーバー錯体では LS 状態

の縮重度は 1、HS 状態はスピン縮重度 5 と軌道縮重度 3 の積の縮重度 15 であるから、スピン状態間のエントロピー差は $k_B \ln 15 = 22.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と導出できる。測定値と比べるとスピン状態の変化に寄与したエントロピー差は小さく、他のエントロピー変化が起こっていることを示している。残りのエントロピー変化は結晶構造や分子振動の寄与だと考えられている [23]。従って、スピנקロスオーバー錯体のスピン転移ではスピン状態だけでなく、結晶構造や分子振動が変化する協同的な相転移である。

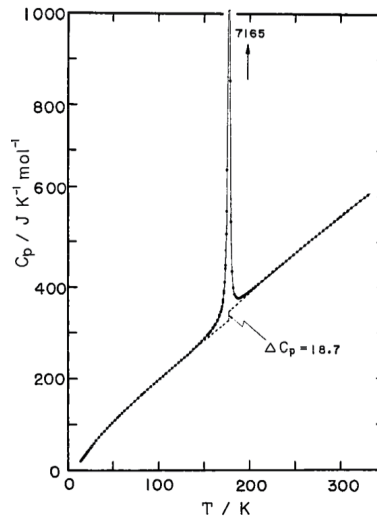


図 2.2 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ における熱容量の温度依存性 [23]。

2.3 弾性相互作用モデル

スピנקロスオーバー錯体の協同性の起源として、弾性相互作用が挙げられている [24]。図 2.3 の左図のように、系が完全に LS 状態になっている場合、錯体の大きさが均一なので、格子歪みは生じない。一方、右図のように光や熱によって LS 状態の錯体群の中に HS 状態の錯体ができると、結晶格子に歪みが生じる。この歪みの効果によって、錯体が同じスピン状態をとった方がエネルギー的に安定になる。従って、スピנקロスオーバー錯体では錯体が同じスピン状態になるように錯体間に協同性が働く。

スピנקロスオーバー錯体における協同性はイジング模型を用いて定式化されてきた [25, 26]。イジング模型をスピנקロスオーバー錯体に適応する場合、HS 状態、LS 状態の錯体をそれぞれ $s=1$, $s=-1$ の擬スピンを用いて表す。温度 T における系のハミルトニアン \mathcal{H} は次式で与えられる。

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \left(\frac{k_B T}{2} \ln(g) - \Delta \right) \sum_i s_i \quad (2.1)$$

ここで、 J は相互作用定数で協同性の強さを表す。 k_B はボルツマン定数、 g は HS 状態、LS 状態の縮重度の比、 Δ は配位子分裂による HS 状態と LS 状態のエネルギー差である。式 (2.1) では、錯体

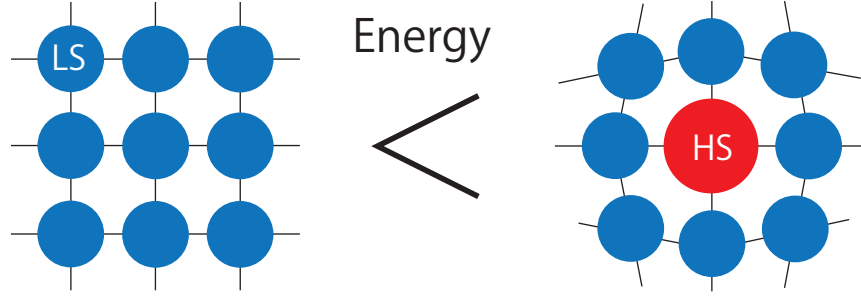


図 2.3 弾性相互作用に起因した協同性。スピントロクロスオーバー錯体ではスピン状態によって錯体の大きさが変化する。そのためスピン状態が同じ錯体が集まった状態がエネルギー的に安定である。

間の相互作用項 $J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j$ を平均場的に扱うことで、スピントロクロスオーバー錯体の特性を再現してきた。平均場近似の下で \mathcal{H} は次式で表される。

$$\mathcal{H} = \left(-Jq \langle s \rangle + \left(\frac{k_B T}{2} \ln(g) - \Delta \right) \right) \sum_i s_i \quad (2.2)$$

ここで、 q は最近接サイト数、 $\langle s \rangle$ は平均スピン値である。この \mathcal{H} から $\langle s \rangle$ に対する自己無撞着な次式が得られる

$$\langle s \rangle = \tanh \left(\beta (qJ \langle s \rangle - \Delta) - \frac{1}{2} \ln(g) \right) \quad (2.3)$$

ここでは式 (2.3) を用いて計算したスピントロクロスオーバー錯体の熱誘起スピン転移を説明する。スピントロクロスオーバー錯体では全錯体中で HS 状態の錯体が占める割合を HS 割合 γ_{HS} と呼ぶ。HS 割合は系のスピン状態を記述するパラメータとして頻繁に用いられる量である。 γ_{HS} と擬スピン s の間には $\gamma_{\text{HS}} = (1 + \langle s \rangle)/2$ が成立する。図 2.4 に式 (2.3) を用いて計算した、 γ_{HS} の温度依存性を示す。相互作用定数 J の大きさによって熱誘起スピン転移の振る舞いが大きく変化する。相互作用定数 J が Δ に比べて十分小さい時は、スピン状態は温度に対しては緩やかに転移する。相互作用定数 J が増加するにつれてスピン転移は急峻に起こり、ヒステリシスを持った転移を示す。従って、錯体間の相互作用が強い試料では温度ヒステリシスが観測される。

2.4 スピントロクロスオーバー錯体における光誘起相転移

スピントロクロスオーバー錯体群の中には光照射によってスピン状態が変化する錯体がある。光照射に伴うスピン転移は光誘起スピン転移と呼ばれている。ここでは、低温における光誘起スピン転移のメカニズムを図 2.5 に示す。低温で安定な LS 状態 (1A_1) に $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ の吸収に対応した光を照射すると、電子は 1T_1 に励起される。励起された電子はスピン三重項状態 (3T_1) を経由して、LS 状態 (1A_1) と HS 状態 (5T_2) に緩和する。 5T_2 にトラップされた電子は、低温では 5T_2 と 1A_1 の間のポテンシャル障壁を越えることができないので、長時間 5T_2 にとどまる。一方、 1A_1 に緩和した電子は再び光によって励起され同じ経路を辿るので、最終的には 1A_1 の電子は 5T_2 にトラップさ

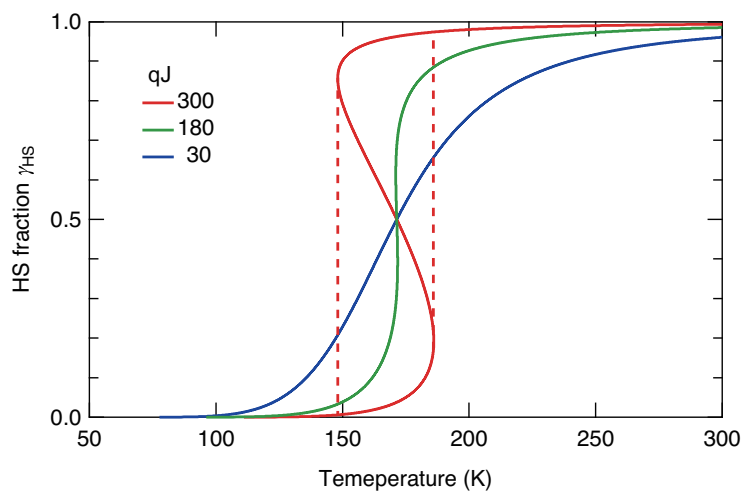


図 2.4 平均場イジング模型を用いて計算したスピントロクロスオーバー錯体における HS 割合の温度依存性。計算で用いた値は $qJ=30, 180, 300$, $\Delta=600$, $\ln(g)=7$ 。

れ、HS 状態となる。この低温における光誘起スピン転移は LIESST(Light Induced Excited Spin State Trapping) と呼ばれている [27]。また、逆に HS 状態に ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ の吸収に対応した光を照射すると、励起された電子は 3T_1 を経由して LS 状態 (1A_1) と HS 状態 (5T_2) に緩和する。そして LIEEST と同じ過程が起こって、電子が LS 状態になる。この現象は逆 LIESST と呼ばれている。スピントロクロスオーバー錯体では光誘起スピン転移に起因した局所的な構造変化を種として、光誘起相転移が起こる。

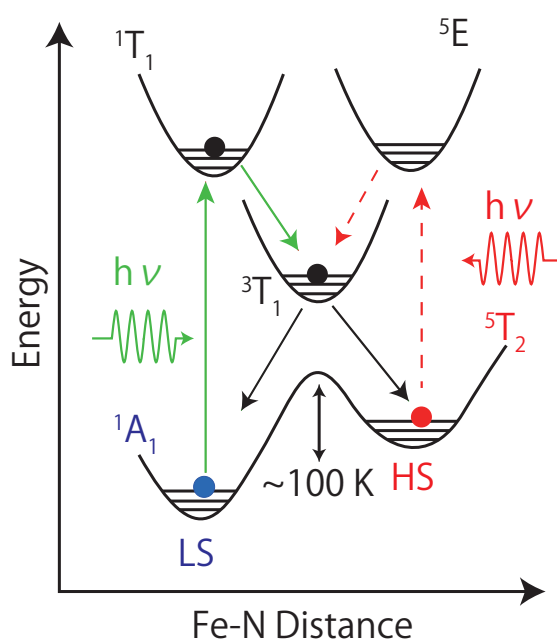


図 2.5 LIESST の概念図。

スピントロニクスオーバー錯体ではパルスレーザーだけでなく、定常光でも光誘起相転移を起こすことができる。図 2.6 は (a) パルスレーザー [28] と (b) 定常光 [11] によるスピン転移をイメージで示したものである。図 2.6(a) の試料は $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 、(b) は $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ と異なっているが、両試料とも LS 状態は赤色、HS 状態は黄色を示す。 $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ではパルスレーザーを 1 ショット照射すると、図 2.6(a) で示されるように、パルスレーザーが照射された部分だけ色が変わり、スピン転移が起こっている。ラマンスペクトルのピークもパルスレーザーの照射に伴い、LS 状態を示すピークが消失し、HS 状態に起因したピークが現れ、パルスレーザーによってスピン転移が起こったことを示している。一方、図 2.6(b) で示すように、定常光が照射された $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ では時間とともに試料の色が変化し、スピン転移が起こっている。他の物質とは異なり、定常光照射下で光誘起相転移が起こるので、スピントロニクスオーバー錯体は定常光照射下の光誘起状態の研究に適した系である。

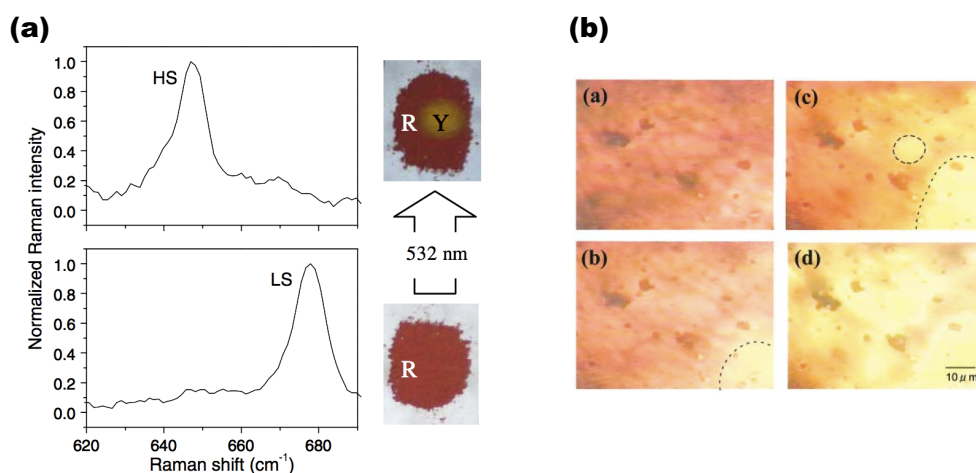


図 2.6 (a) パルスレーザーによる $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ のラマンスペクトルと色の変化 [28]。パルスレーザー照射によって LS 状態を示すラマンピークが消失し、HS 状態を示すラマンピークが現れる。試料の色もパルスレーザーを照射した部分が赤色 (LS 状態) から黄色 (HS 状態) に変化する。(b) 定常光照射による $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ の色の変化 [11]。試料全体に定常光が照射されており、時間とともに色が赤色 (LS 状態) から黄色 (HS 状態) へと変化する。

2.5 競合する複数の秩序変数

スピントロソオーバー錯体ではスピン転移に伴って、格子体積や結晶構造が変化する [21, 29–31]。これはスピン転移と同時に錯体中の Fe-N 間距離が変化するためである。二つの変化が同時に起こる場合には、系の状態を表す秩序変数としてはどちらかの変数のみを用いる。これは秩序変数の縮退と呼ばれている。[Fe(PM-BiA)₂(NCS)₂] の熱誘起スピン転移と光誘起状態からの緩和過程では、スピン転移と格子構造の変化が同時に起こっていることが報告されている [21, 30]。一方、非平衡状態では秩序変数の縮退がとけて、2 つの変数が異なる振る舞いを示すスピントロソオーバー錯体もある [29, 31]。ここではその例を二つ説明する。

2.5.1 秩序変数、スピン状態と結晶構造の縮退の分裂

まず、秩序変数、スピン状態と結晶構造の縮退が解けた結果を説明する。スピントロソオーバー錯体 Fe(ptz)₆(BF₄)₂ ではスピン転移と結晶構造転移が起こる錯体である。室温における結晶構造は三方晶で、10 K/min 以下の冷却速度で温度を下げると、三斜晶に近い結晶構造へと転移する (詳細は 3.1.2 節で説明する)。ここでは、結晶構造が三方晶である構造を高温 (HT) 構造、三斜晶に近い結晶構造を低温 (LT) 構造と呼ぶ。Fe(ptz)₆(BF₄)₂ は 2 つのスピン状態 (HS, LS) と 2 つの結晶構造

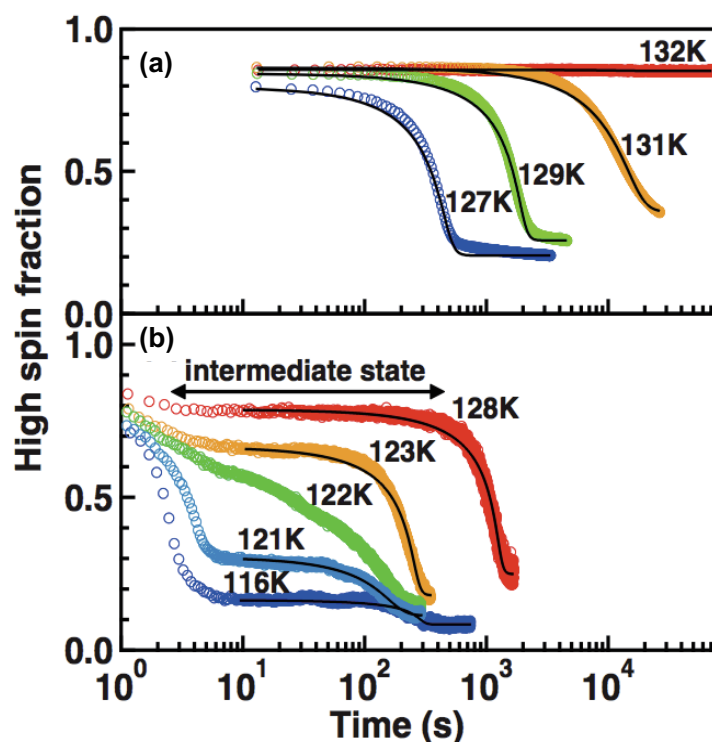


図 2.7 熱誘起スピン転移近傍における Fe(ptz)₆(BF₄)₂ における HS 割合の時間発展 [29]。緩和の始状態は HS-HT 状態。(a) は熱、(b) は光照射で HS-HT 状態を生成している。

(HT, LT) をとることができるので、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の状態として HS-HT, HS-LT, LS-HT, LS-LT の4つの状態を考えることができる。図 2.7 にスピン転移温度近傍の異なる温度における HS 割合の時間変化を示す [29]。図 2.7(a) と (b) の緩和の始状態は HS-HT 状態である。127 から 132 K では緩和ダイナミクスは S 型の振る舞いを示す (図 2.7(a))。一方、116 から 128 K では中間状態を経由した緩和を示した (図 2.7(b))。Watanabe 等は赤外吸収スペクトルのピーク位置から、緩和過程における $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の状態を調べた。127 から 132 K では HS-HT 状態から LS-LT 状態への転移が観測され、これはスピン転移と結晶構造転移が同時に起こっていることを示している。一方、116 から 128 K で観測された中間状態は HS-HT 状態と LS-HT 状態が共存している状態であることを明らかにした。これはスピン転移が構造転移よりも先に起こったことを示しており、スピン状態と格子構造が独立に変化している。

2.5.2 秩序変数、スピン状態と格子体積の縮退の分裂

次に、秩序変数、スピン状態と格子体積の縮退が解けた結果を示す。スピントロニクスオーバー錯体 $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ は室温と低温の結晶構造はともに $\text{P}2_1/\text{c}$ に属するが、格子定数の大きさ、即ち格子体積が異なっている。ここでは、室温、低温における格子構造をそれぞれ高温 (HT) 格子構造、低温 (LT) 格子構造と呼ぶ。図 2.8 は $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ の熱と光によるスピン転移、格子構造転移過程を、それぞれスピン状態とブラッグピークの強度、格子定数を変数としてまとめたグラフである [31]。スピン状態、ブラッグピークの強度、そして格子定数はそれぞれ磁化率測定と X 線構造解析から導出している。図 2.8(a) は熱的相転移を示している。左軸は HS 割合、横軸は注目したブラッグピークの強度を示している。165 K 以下では試料全体が LS 状態で、格子構造は LT 格子構造 (青

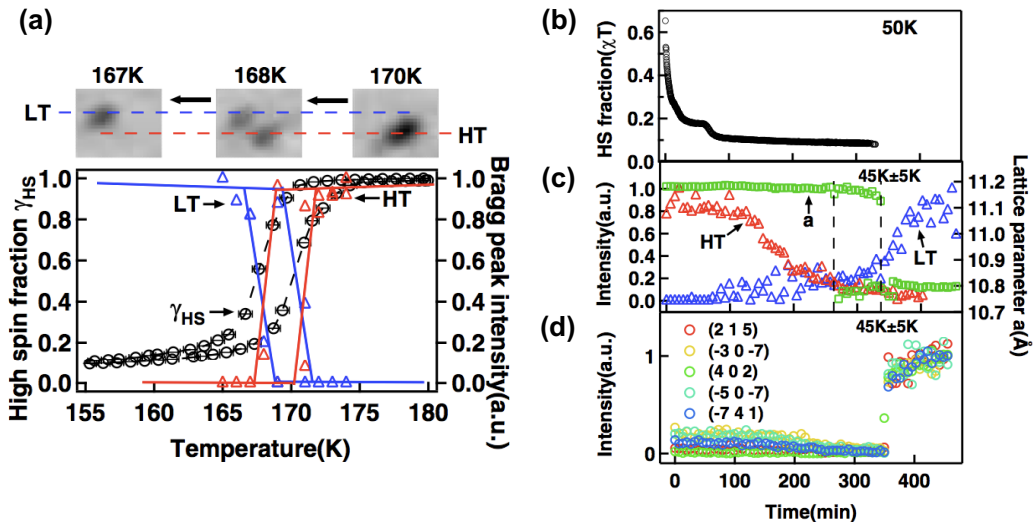


図 2.8 (a) $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ 試料における熱誘起スピン転移と構造相転移。左軸は HS 割合 (○)、右軸はブラッグピークの強度 (△) を示している。(b) スピン状態でプローブした光誘起状態からの緩和ダイナミクス。縦軸は HS 割合を示す。(c) ブラッグピークでプローブした光誘起状態からの緩和ダイナミクス。右軸はブラッグピークの強度、右軸は格子定数。(d) ブラッグピークでプローブした光誘起状態からの緩和ダイナミクス。(c) とは異なるブラッグピークを選んでいる。

Δ)をとっている。HS 割合 (○) に注目すると、温度上昇とともに 170 K 付近で LS 状態から HS 状態への転移が起こっている。また、LT 格子構造に対応したブラッグピーク強度は 170K 付近で急激に減少し、HT 構造 (赤 Δ) に対応したブラッグピークが現れる。温度下降過程でも同様に、168 K 付近でスピン転移と格子構造転移が起こっている。HS 割合と HT 格子構造のブラッグピーク強度の温度依存性は良い一致を示し、この系では温度変化ではスピン転移と格子構造転移が同時に起こっていることを意味している。

図 2.8(b), (c) は光誘起状態からの緩和過程をそれぞれ、HS 割合と HT、LT 格子構造のブラッグピークの強度で表している。図 2.8(b) が示すように、HS 割合ははじめ急激に減少した後、再び $t=70$ min から急激な減少を示す。一方、HT 格子構造のブラッグピークの強度は $t=140$ min までほとんど一定で、その後緩やかに減少する。また LT 格子構造のブラッグピークも同様な振る舞いを示す。図 2.8(d) も他の 5 つのブラッグピークの強度の時間発展を示しているが、図 2.8(c) と同様に $t=350$ min で突然強度が増加している。この緩和ダイナミクスの結果は、 $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ における光誘起状態の緩和では $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ 同様に、構造転移よりも先にスピン転移が起きている。このように、熱平衡状態ではスピン状態と格子体積が縮退していても、非平衡状態ではそれらが分裂することがある。スピン状態と格子構造が異なるダイナミクスを示す原因として、二価鉄イオンとアニオンの距離が変化することで、格子体積が遅れて変化することが提案されている [31]。

2.5.3 二変数イジング模型

非平衡状態で観測されたスピン状態と結晶構造・格子体積の緩和ダイナミクスはスピン状態と格子構造の相互作用を考えたイジング模型で再現されている [31]。この模型は式 (2.1) で説明した一変数イジング模型を二変数に拡張したものである。このモデルでは系のハミルトニアンは式 (2.4) で表される。

$$\mathcal{H} = J_{\text{spin}} \sum_{i \neq j} s_i s_j + J_{\text{lattice}} \sum_{i \neq j} \sigma_i \sigma_j + \sum_{i,j} K_{i,j} \sigma_i s_j + E_{\text{spin}} \sum_i s_i + E_{\text{lattice}} \sum_i \sigma_i \quad (2.4)$$

ここで、 s_i, σ_i はそれぞれ i サイトの錯体におけるスピン状態と格子構造を表す擬スピンである。 $s_i=1, s_i=-1$ はそれぞれ HS、LS 状態、 $\sigma_i=1, \sigma_i=-1$ はそれぞれ HT、LT 格子構造を表している。 $J_{\text{spin}}, J_{\text{lattice}}$ は異なるサイト間で働く、スピン間、格子構造間の相互作用を示している。 $K_{i,j}$ はサイト i の格子構造 σ_i とサイト j のスピン状態 s_j の相互作用を表している。 E_{spin} と E_{lattice} は HS 状態と LS 状態、HT 格子構造と LT 格子構造の自由エネルギー差を表しており、それぞれ次式で与えられる。

$$E_{\text{spin}} = \frac{1}{2}(\Delta_{\text{spin}} - k_{\text{B}} T \ln(g_{\text{spin}})) \quad (2.5)$$

$$E_{\text{lattice}} = \frac{1}{2}(\Delta_{\text{lattice}} - k_{\text{B}} T \ln(g_{\text{lattice}})) \quad (2.6)$$

ここで $\Delta_{\text{spin(lattice)}}$ と $g_{\text{spin(lattice)}}$ はそれぞれ HS 状態 (HT 格子構造) と LS 状態 (LS 格子構造) のエンタルピー差、縮重度の比を示している。

図 2.9 は式 (2.4) を使って計算した、 $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ におけるスピン状態と格子構造の温度依存性、及び光誘起状態からの時間発展を示している。縦軸は HS 割合と HT 格子構造の割合 (HT

割合)である。図 2.9(a) では、HS 割合と HT 割合がほぼ同時に変化しており、実験結果を上手く再現している。また、図 2.9(b) は光誘起状態からの緩和過程を示しているが、HS 割合が HT 割合よりも速く緩和しており、図 2.8(b), (c) で示した実験結果を上手く再現している。これらの結果は、非平衡状態のスピントロニクスオーバー錯体のダイナミクスが互いに相互作用する複数の秩序変数によって決定されることを示している。

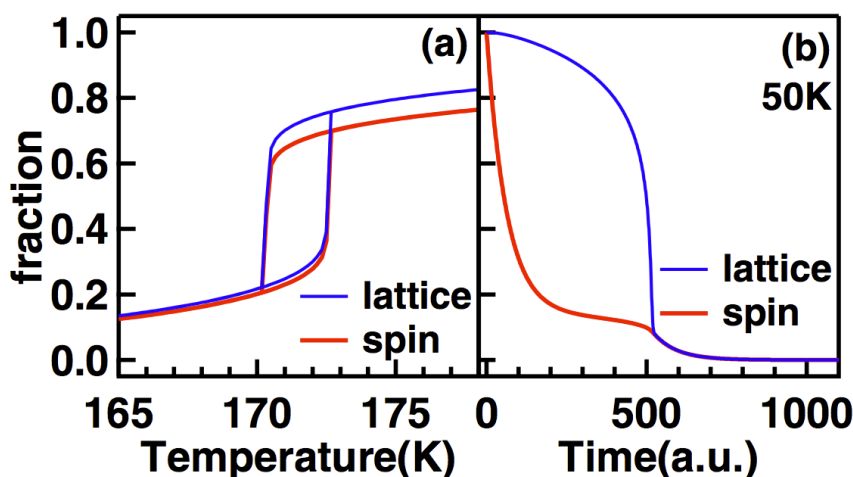


図 2.9 式 (2.4) を用いて計算した $[\text{FeH}_2\text{L}^{2-\text{Me}}](\text{ClO}_4)_2$ におけるスピン転移と格子構造転移 [31]。(a) は温度依存性、(b) は光誘起状態からの緩和を示している。

2.6 スピン転移における相分離現象

スピントロニクスオーバー錯体のスピン転移過程では、HS 状態、LS 状態の錯体がそれぞれ長距離秩序を持ち、ドメインを形成していることが報告されている [32]。図 2.10 に、X 線回折で測定した単結晶試料 $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2](\text{H}_2\text{O})$ のブラッグピークの温度変化を示す [32]。この試料は 121.2 K で熱誘起スピン転移を示す。温度変化とともに 122.6 K で観測されたブラッグピーク (図 2.10(a)) が分裂して (図 2.10(b))、最終的に異なる位置にブラッグピークが観測される (図 2.10(c))。図 2.10(a), (c) の 2 つのピークはそれぞれ HS 状態と LS 状態に起因したもので、図 2.10(b) は熱誘起スピン転移過程では HS 状態、LS 状態の錯体がそれぞれドメインを形成していることを示している。同様な結果は、光誘起相の熱緩和過程でも報告されている [12, 21]。

また、実空間におけるドメインのダイナミクスの測定結果も報告されている [33, 34]。図 2.11 に $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ の熱誘起スピン転移と光誘起相転移における、HS 状態と LS 状態のドメインの相境界の時間変化を示す。図 2.11 中のイメージの青色部分が LS 状態のドメイン、赤が HS 状態のドメインに対応している。図 2.11(a) で示されるように、熱誘起スピン転移過程では結晶の下側から相境界が移動することが観測されている。同様に図 2.11(b) で示した光誘起相転移過程でも、光照射した部分から相境界が移動している。相境界の移動速度は 1 から 40 $\mu\text{m/s}$ と報告されている [33, 34]。この相境界の運動は 2.3 節で説明した格子の歪みに駆動されていると考えられている [34]。

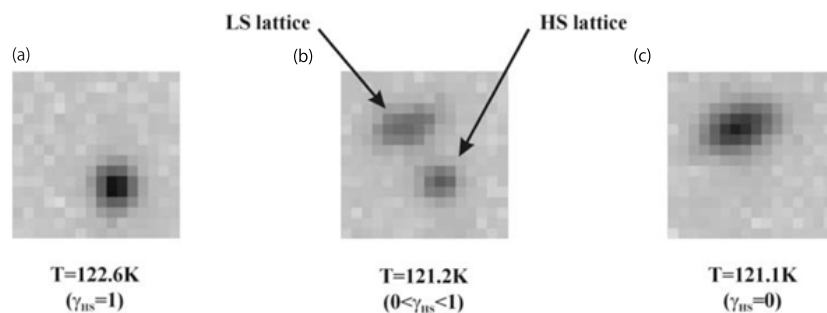


図 2.10 ブラッグピークの温度依存性。(a)HS 相、(b)HS 相と LS 相の共存相、(c)LS 相に対応している。[32]。

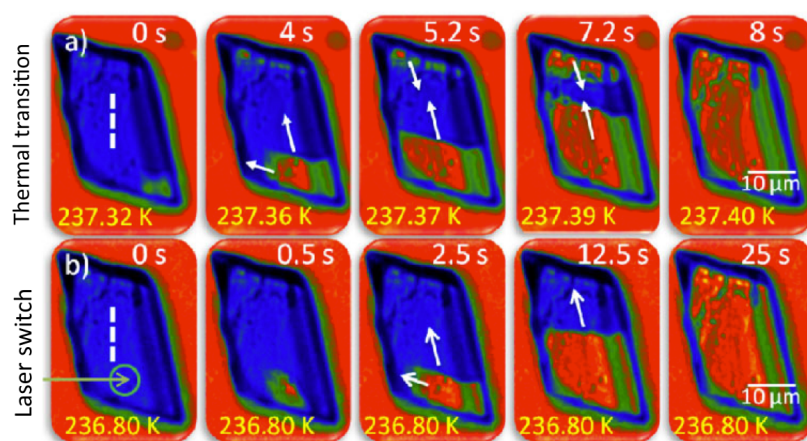


図 2.11 (a) 熱誘起スピン転移における相境界の移動。(b) パルスレーザー照射による相境界の移動。青色は LS 相、赤が HS 相に対応している。(b)0 s 中の丸印部分がパルスレーザーを照射した部分である [34]。

2.7 定常光照射下の相分離

定常光照射下の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ ではスピノーダル分解による相分離を示唆する結果が Varret 等によって報告されている [17]。このスピノーダル分解は、試料中の一部に光誘起相が形成されている、光誘起相の生成と緩和の競合領域で起こる。Varret 等は二つの励起条件で生成した光誘起状態の緩和曲線を比較して、この結果を示している。励起条件は以下の 2 つに分けられる。

- (1) 6 K で定常光を照射し、HS 割合が目的の値に達した後、53.5 K まで温度を上げ、光照射を止めて緩和過程を測定する。
- (2) (1) と同様に 53.5 K まで温度を上げた後、更に光照射し続け、6 時間後光照射を止めて、緩和過程を測定する。

図 2.12(a) に励起条件 (1)、(2) で生成した光誘起状態からの緩和曲線を示す。青曲線が励起条件 (1)、赤曲線が励起条件 (2) に対応するが、励起条件によって緩和曲線は大きく変化する。青曲線と比較して赤曲線の緩和寿命が長く、大きな S 字型を示している。大きな S 字型の緩和は協同性が強いことを示しており、励起条件 (2) では光誘起状態の中で HS 状態の錯体が大きなドメインを形成していることを示唆している。また、励起条件 (2) における 6 時間の定常光照射下では HS 割合がほとんど変化しないという興味深い結果が報告されている。これは、HS 割合は定常状態にも関わらず、光誘起相の空間分布が変化していることを意味している。この結果はダイナミックポテンシャルを用いて議論されている。図 2.12(b) に 53.5 K におけるダイナミックポテンシャルを示す。ダイナミックポテンシャルは 2 つの極小値を持っている。励起条件 (2) の長時間光照射されている状態は図 2.12(b) 中の赤丸に対応しており、不安定な極大値である。この状態では二つの極小値へのスピノーダル分解が起こり、系は青丸と緑丸で示した状態への相分離が起こる。その結果、励起条件 (2) では大きなドメインができたと考えられている。

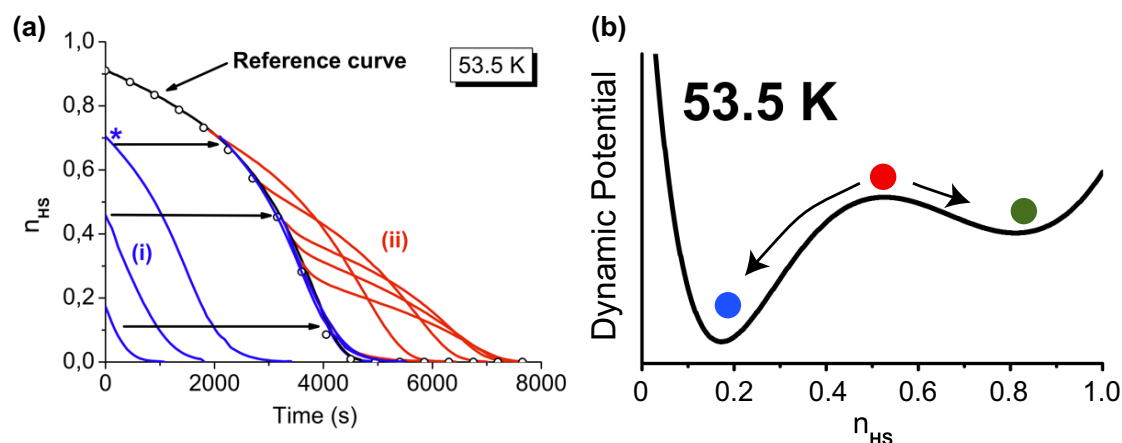


図 2.12 (a) $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ における光誘起状態の緩和ダイナミクス [17]。 (i) と (ii) では励起条件が異なっている。 (b) 実験から導出したパラメータを用いて計算したダイナミックポテンシャル。

2.8 本章のまとめ

本章では、スピントロクロスオーバー錯体の基礎物性とこれまで観測されてきた重要な特性を説明した。スピントロクロスオーバー錯体では HS 状態と LS 状態間を熱や光照射によって切り替えることができる。説明した特性をまとめると以下の様になる。

- (1) スピン転移に伴う複数の物理量の変化。
- (2) スピン転移は協同的な相転移。
- (3) 錯体間の歪み (弾性相互作用) に起因した協同性。
- (4) 定常光照射で生じる光誘起相転移。
- (5) 複数の秩序変数と、非平衡状態における秩序変数の縮退の分裂。

- (6) スピン転移過程における相分離現象。
- (7) 定常光照射下における光誘起状態の相分離。

本研究の目的は定常光照射下の光誘起状態の特徴の解明、及び散逸構造の観測であるが、スピントロスオーバー錯体はその目的を達成する上で最適な物質である。その理由としては先ず、スピントロスオーバー錯体は定常光で光誘起相転移が起こることが挙げられる。更に、光誘起相転移過程では複数の物理量が変化するため、光誘起状態を様々な手法で調べることができる。また、錯体間には協同性が働き、互いに相互作用する複数の秩序変数を持つなど、散逸構造が観測される系の特徴を示している。従って、適切な測定法と組み合わせれば定常光照射下のスピントロスオーバー錯体で散逸構造が観測されることが期待される。次章ではそのために選択したスペckルパターンの測定法等を説明する。

第 3 章

試料の性質と実験方法

本章では実験内容を説明する。3.1 節では試料の合成法とその基礎物性について説明する。本研究で用いたスピנקロスオーバー錯体は $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ ($\text{ptz} = 1\text{-propyltetrazole}$) である。協同性の強い錯体で、代表的なスピנקロスオーバー錯体としてこれまで盛んに研究されてきた [13, 17, 22, 27, 29, 35–40]。また、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の一部の特性は既に 2.5.1, 2.7 節で説明した。

本研究では、磁化率測定、時間分解イメージング測定、時間分解過渡吸収測定を行った。磁化率測定では、合成した試料の基礎物性を評価した。磁化率測定から、スピנקロスオーバー錯体において重要な秩序変数である HS 割合を決定することができる。3.2 節ではその導出方法と、低温におけるゼロ磁場分裂の補正法を説明する。

本研究で注目している状態は、定常光照射下の光誘起状態である。光誘起相転移を示す物質は光に対して非線型に応答するため、強度が時間的に安定な定常光が必要である。そこで Acousto Optic Modulator(AOM) を用いて cw レーザーの強度を安定化させるシステムを構築した。その手法を 3.3 節で説明する。光誘起状態の時空間ダイナミクスは時間分解イメージング測定を用いて調べた。この測定の特徴は、cw レーザーをイメージ測定のプロープ光として用いて、スペックルパターンの時間変化を測定することである。3.4 節では時間分解イメージング測定の光学系と、3.5 節ではスペックルパターンの発生原理を説明する。3.6 節では、時間分解過渡級測定の光学系と吸収スペクトルを用いた HS 割合の導出方法を説明する。

3.1 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$

3.1.1 試料の合成

本研究で用いた単結晶試料 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ は CNRS の Azzedine Bousseksou 教授から提供されたものである。ここでは簡単に合成法を説明する [37]。 $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2 mmol を 10 ml の水に溶かし、更に 13 mmol の propyltetrazole(ptz) と 2, 3 ml のエタノールを加えた。その後、溶液が透明で均一になるまで攪拌しながら 40 °C まで加熱した。溶けずに残った物質を濾過で取り除き、それを空气中でゆっくり結晶化させた。磁化率測定や光学測定の際にはカミソリを使って劈開した。単結晶試料の典型的な大きさは $2 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ だった。

3.1.2 分子構造と結晶構造

図 3.1(a) に $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ の分子構造を示す。 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ では Fe^{2+} に 6 つの ptz 分子が八面体配位している。Fe-N 間の距離は、HS 状態では 2.2 Å、LS 状態では 2.0 Å である。図 3.1(b) に $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の結晶構造を示す。ptz 基の一番端の炭素原子と BF_4 分子が水素結合を介して結晶を構成している。室温では、スピン状態は HS 状態で、結晶構造は三方晶 (R3) となっている。以下この構造を高温 (**H**igh **T**emperature, HT) 構造と呼ぶ。格子定数は $a=10.833$ Å, $c=33.704$ Å である [41]。温度降下でスピン転移とともに三斜晶 (P1) に近い構造へと転移する。X 線構造解析から、この構造では c 軸方向の周期性が低下し、短距離秩序のみが形成されている [42]。この構造は無秩序構造と呼ばれている [42]。本論文では無秩序構造を低温 (**L**ow **T**emperature, LT) 構造と呼ぶ。

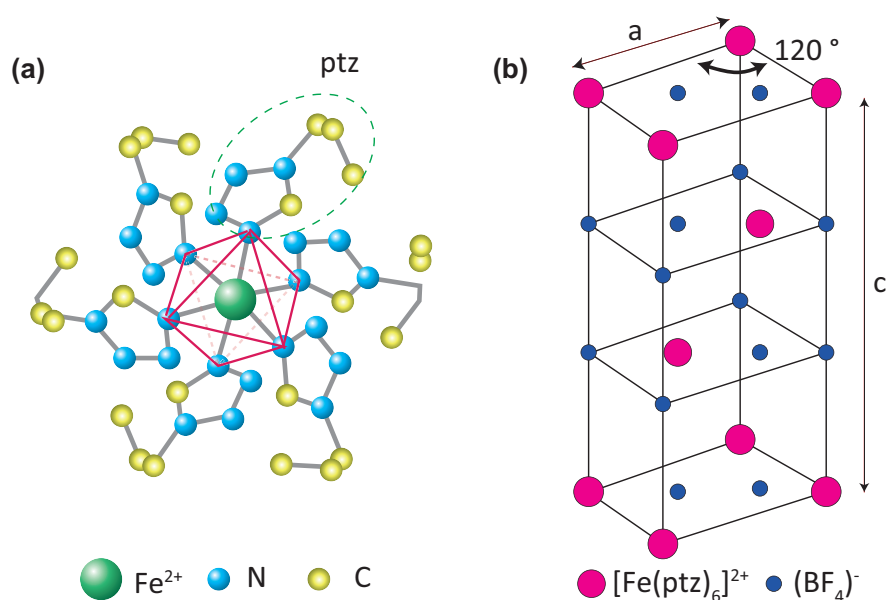


図 3.1 (a) $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ の分子構造。(b) $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の結晶構造。

3.1.3 熱誘起スピン転移と光誘起相転移

$\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ における熱誘起スピン転移と低温での光誘起相転移を説明する。図 3.2 に合成した $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の HS 割合 γ_{HS} の温度依存性を示す。 γ_{HS} は磁化率測定から導出した。スピントロソオーバー錯体では $S=0$ の LS 状態と $S=2$ の HS 状態間でスピン転移が起こるため、試料の磁化率は全て HS 状態の錯体の寄与である。従って、磁化率から HS 状態の錯体の数を決定することができる。磁化率測定から γ_{HS} を決定する手法は、3.2.2 節で詳細に説明する。磁化率測定は京都大学低温化学物質センターにある QUANTUMDESIGN 社製の SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 磁束計 MPMS-5S を用いて行った。

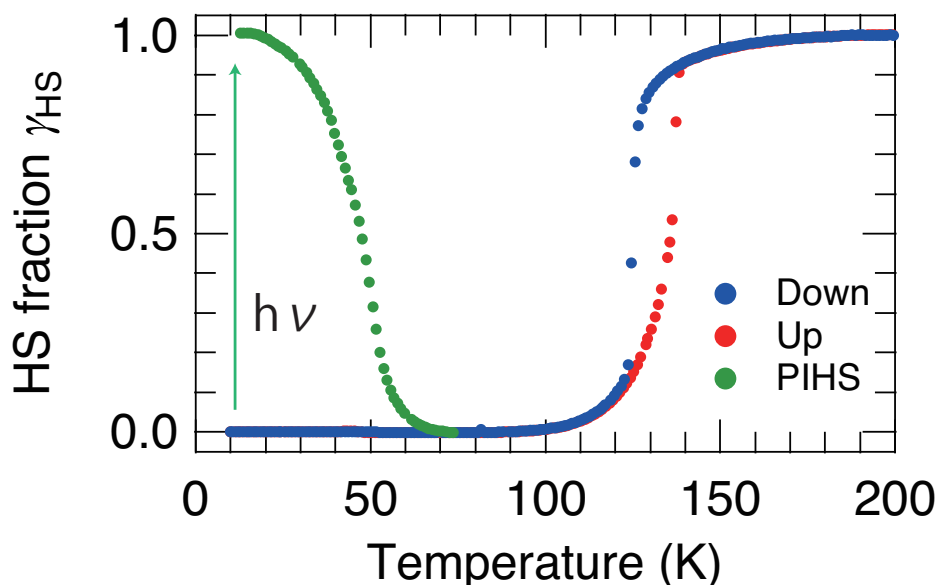


図 3.2 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の HS 割合の温度依存性。HS 割合は磁化率測定から決定した。マーカーによって測定条件が異なっている。青丸は降温過程、赤丸は昇温過程で磁化率を測定した。緑丸は 10 K で定常光照射して光誘起状態を生成し、定常光を昇温過程で磁化率を測定した。

はじめに熱誘起スピン転移を説明する。室温では $\gamma_{\text{HS}}=1$ で、試料全体が HS 状態である。1 T の磁場下で、300 K から 10 K まで 1 K/min で温度を下げながら磁化率を測定すると、HS 割合は約 129 K から急激に減少した。その後、変化は緩やかになり、100 K では $\gamma_{\text{HS}}=0$ となった。次に 10 K から 300 K まで 1 K/min で温度を上げながら磁化率を測定した。この過程では 130 K から急激にスピン転移が起こり 140 K でスピン転移は完了した。 $\gamma_{\text{HS}}=0.5$ となる温度 $T_{1/2}$ はスピン転移温度と呼ばれている。合成した試料では、降温時には $T_{1/2}=124$ K、昇温時には $T_{1/2}=135$ K となり、文献値 [37] とほぼ一致した。スピncロスオーバー錯体ではスピン転移温度が試料の品質の基準となるので、本研究で合成した試料がこれまで報告されてきた $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ と同一の特性を持つことを確認した。

次に $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ における光誘起相転移を説明する。10 K にて光子エネルギーが 2.33 eV、強度が 0.2 mW/mm² の cw レーザーを照射すると、磁化率が増加し光誘起相転移を観測した。磁化率の時間変化が定常状態に達した後、光照射を止めて温度を 0.3 K/min で上昇させながら磁化率を測定した。図 3.2 では低温におけるゼロ磁場分裂の効果は補正しており、この補正法は 3.2.3 節にて述べる。温度上昇とともに γ_{HS} は単調減少し、70 K ではほぼ 0 となった。

$\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ では吸収スペクトルはスピン状態に強く依存する。 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の吸収スペクトルの温度依存性を図 3.3 に示す。LS 状態である 200 K では、それぞれ $^1\text{A}_1$ から $^1\text{T}_1$ 、 $^1\text{T}_2$ への $d-d$ 遷移に対応する、2.25, 3.28 eV の強い吸収ピークを観測した [37]。温度の上昇とともにこれらの吸収ピークは消失し、HS 状態、 $^5\text{T}_2$ から ^5E への $d-d$ 遷移に対応する 1.5 eV の弱い吸収を観測した [37]。

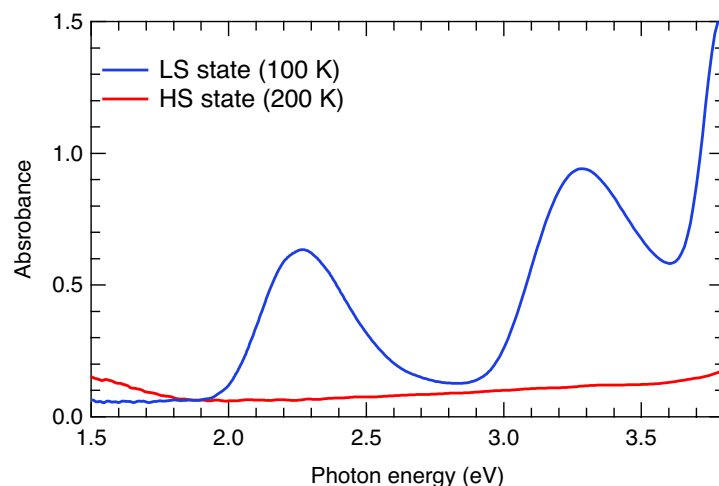


図 3.3 LS 状態 (100 K) と HS 状態 (200 K) における $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の吸収スペクトル。

3.1.4 スピン転移と構造相転移

$\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ は二つの結晶構造をとることが報告されているが、低温での構造は必ずしも LT 構造ではない。低温における結晶構造は冷却速度によって決定される [39]。冷却速度が 10 K/min 未満の場合には、HT 構造から LT 構造への構造相転移がスピン転移と同時に起こる。一方、冷却速度が 10 K/min 以上だと、構造相転移が起こらず、スピン転移のみが起こる。

低温における光誘起相転移過程では構造相転移起こらないことが報告されている [41]。図 3.4 は冷却速度を変えて測定した $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ のラマンスペクトルである。ラマンスペクトルからスピン状態と結晶構造をモニターすることができる。623 cm^{-1} と 785 cm^{-1} のピークは LT 構造のマーカとして利用することができる。図 3.4(a) では冷却速度が 0.5 K/min で、LS 状態では 623, 785 cm^{-1} のピークが観測され、低温では LT 構造であることがわかる。光誘起状態でもこの 2 つの構造が観測されるので、この状態でも結晶構造は LT 構造である。一方、図 3.4(b) は 10 K/min で急速に温度下げた時のラマンスペクトルで、どのスピン状態でも 623, 785 cm^{-1} のピークは観測されず、低温における結晶構造は HT 構造であることがわかる。つまり、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ では光誘起状態の結晶構造は、照射前の構造と一致している。

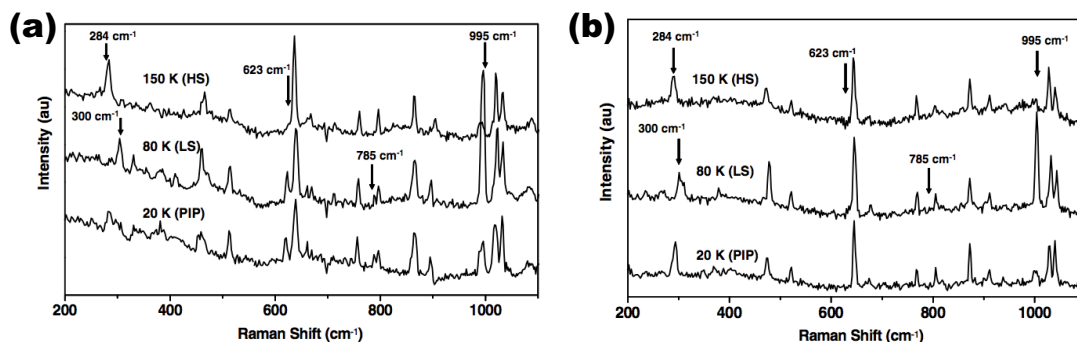


図 3.4 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ のラマンスペクトルの冷却速度依存性 [41]。冷却速度はそれぞれ (a)0.5, (b)10 K/min。それぞれの図で上から HS 状態、LS 状態、そして光誘起 HS 状態のラマンスペクトルを示している。

結晶構造によって、錯体間に働く協力的相互作用の強さが変化する。図 3.5 に HT 構造、LT 構造における光誘起状態の緩和曲線を示す [39]。緩和曲線は LT 構造の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ では指数関数的なのに対し、HT 構造では S 字型の振る舞いを示している。これは、LT 構造に比べ、HT 構造の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ では錯体間に強い協力的相互作用が働いていることを示している。これは LT 構造に比べ、HT 構造では長距離秩序が形成されているからだと考えられている [39]。

本研究では、10 K/min 以上で冷却して、協同性の強い HT 構造の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ を用いて実験を行う。光誘起相転移過程では結晶の空間群が変化する構造転移は起こらないが、他のスピncロスオーバー錯体同様に、Fe-N 間距離の変化に誘起される格子体積の変化が起こる。従って、光誘起状態では二つの秩序変数、スピン状態と格子体積の非線形相互作用した現象が発現していることが期待される。

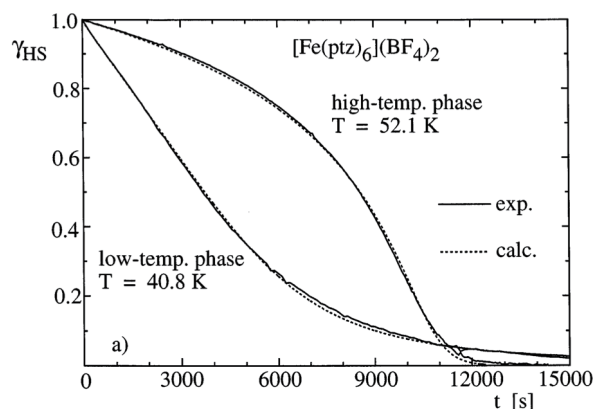


図 3.5 結晶構造が異なる $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ における光誘起状態の緩和ダイナミクス [39]。high-temp phase が HT 構造、low-temp phase が LT 構造。

3.2 磁化率測定

3.2.1 SQUID 磁束計

試料の評価や光誘起状態のスピン状態の温度依存性を調べるために、SQUID 磁束計を用いて磁化率測定を行った。図 3.6 に SQUID 磁束計の概略図を示す。SQUID 素子とは超伝導リングとジョセフソン結合を組み合わせた超伝導回路である。SQUID 磁束計では試料をコイル中で上下させ、その磁気信号が磁束トランスを用いて SQUID 素子に転送される。SQUID 素子に磁場が印加されると、磁束の本数に応じてジョセフソン結合を流れるトンネル電流の位相差が変調される。この特性を利用して SQUID 磁束計では試料の磁束を、量子磁束 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ を単位として測定することができる。

試料を両面テープで直径約 0.5mm の OHP シートに固定し、更にそれを切れ込みをいれたストローに挟んだ (図 3.6(b))。このストローを試料ロッドに差し込んで (図 3.6(c))、SQUID 磁束計に挿入する。この試料ロッド内には光ファイバーを通して、試料に光を照射できるようにした。光照射ではレーザーを $f=50$ のレンズで絞って光ファイバーの先端に入射させた。

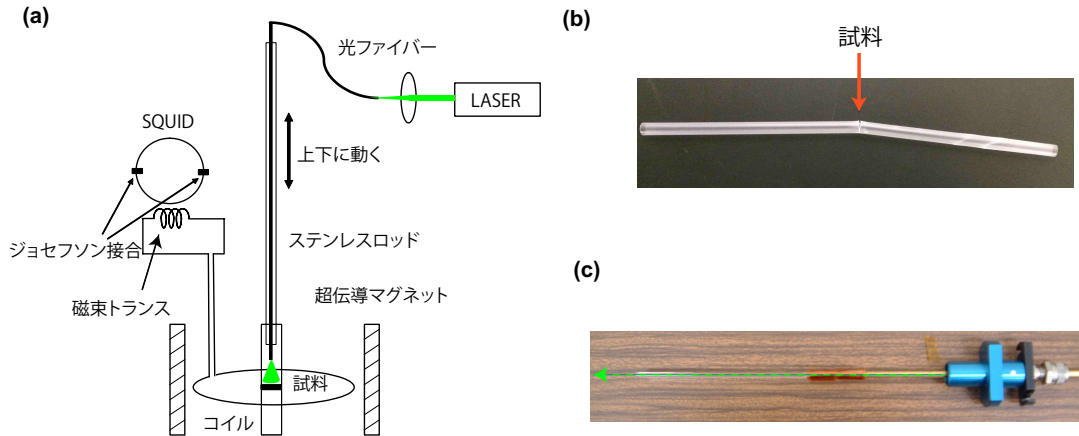


図 3.6 (a) SQUID 磁束計による磁化率測定の概略図。(b) 試料固定用のストロー。ストロー中央の切れ込みに試料を固定する。(c) 試料ロッド。ロッド内には光ファイバーを通しており、光照射を可能にした。

3.2.2 磁化率からの HS 割合の導出

常磁性試料の磁化率 χ は次のように表すことができる。

$$\chi = \frac{Ng_j^2\mu_b^2S(S+1)}{3k_B T}V \quad (3.1)$$

ここで、 g_j はランデ因子、 μ_b はボーア磁子、 S は全スピン、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 N は全スピン S を持つ原子の個数、そして V は物質の体積を表している。スピנקロスオーバー錯体で

は LS 状態では $S=0$ なので、試料の磁気モーメントは $S=2$ の HS 状態の錯体の寄与である。従って、磁化率 χ は γ_{HS} の関数として表すことができる。

$$\chi = \frac{2N_0 g_j^2 \mu_b^2}{k_B T} V \gamma_{\text{HS}} \equiv \frac{a \gamma_{\text{HS}}}{T} \quad (3.2)$$

ここで N_0 は全錯体数である。式 (3.2) から、磁化率と温度の積 χT を計算することで、 γ_{HS} を導出することができる。図 3.7 に $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の χT の温度依存性を示す。 χT は 120 K 以下では温度に対して比例しているが、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ は 120 K 以下では試料は完全に LS 状態になっており、 $\chi T=0$ のはずである。この磁性は試料を固定するために用いたテープに起因するものだと考えられる。テープの磁性 b が温度に依存しないと仮定すると χT は次式のように表される。

$$\chi T = a \gamma_{\text{HS}} + bT \quad (3.3)$$

試料の χT のみを導出するために、120 K 以下の温度域の χT を直線でフィッティングしてテープの磁性 b を導出し、その χT への寄与を差し引いた。図 3.2 に試料由来の χT の温度依存性を示す。ここで、室温では試料が全て HS 状態なので、室温における χT 値で規格化して、HS 割合 γ_{HS} を導出した。

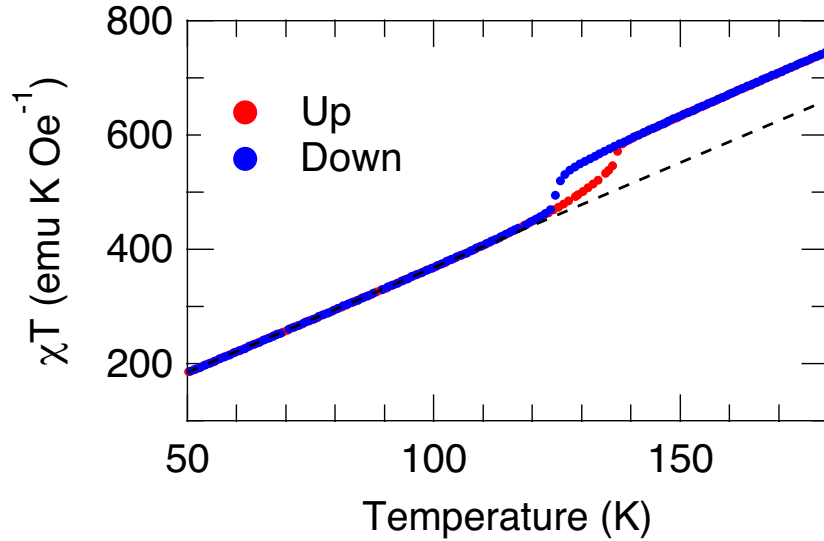


図 3.7 χT の温度依存性。点線は試料以外の磁性成分。

3.2.3 ゼロ磁場分裂の補正

図 3.2 で光誘起状態のスピンの温度依存性を示したが、低温ではゼロ磁場分裂の寄与が補正を行なっている。図 3.8 にゼロ磁場分裂の寄与を補正せず導出した HS 割合の温度依存性を示す。温度上昇とともに、10 から 20 K で HS 割合が増加しており、これがゼロ磁場分裂の効果である。遷移金属錯体では、スピン-軌道相互作用によってスピン磁気モーメントに異方性が生じる。その結果、磁

場がなくてもエネルギー準位が分裂し、それがゼロ磁場分裂と呼ばれている。ゼロ磁場分裂の効果を考慮した磁化率の温度依存性は、次式で表される [43]。

$$\chi \propto 3\mu_B^2 \frac{28x + 9.33 + (22.5x + 4.17) \exp(-3x) + (24.5x - 13.5) \exp(-5x)}{7 + 5 \exp(-3x) + 3 \exp(-5x)} \quad (3.4)$$

$$x = D/k_B T \quad (3.5)$$

ここで、 μ_B はボーア磁子、 D はゼロ磁場分裂パラメータ、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。式 (3.5) を用いてゼロ磁場分裂の補正を行った結果が図 3.2 である。10 から 20 K での HS 割合の減少が補正されている。

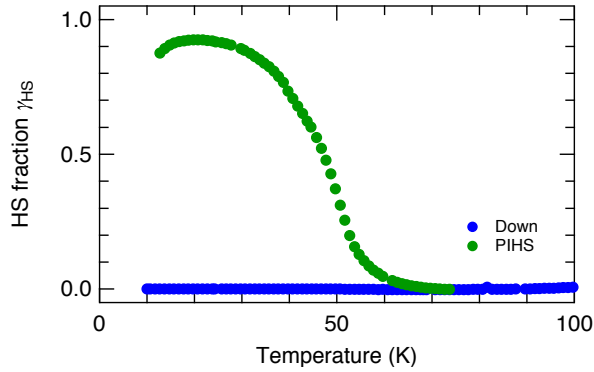


図 3.8 光誘起状態の HS 割合の温度依存性。緑が光誘起状態を示している。ゼロ磁場分裂の補正を行っていない。

3.3 レーザー強度の安定化

3.3.1 AOM

本研究で注目しているのは、定常光照射下の光誘起状態である。光誘起相転移過程では光誘起状態が光に対して非線形に応答するため、実験では cw レーザーの強度が時間、空間的に安定であることが必要である。そこで、Acousto Optic Modulator(AOM) を用いてレーザー強度を安定化させるシステムを構築した。AOM の簡略図を図 3.9 に示す。AOM に高周波を加えると、圧電素子によって AOM 内の TeO_2 結晶中に疎密波が発生・伝播する。この疎密波によって結晶中に回折格子が形成され、レーザーの回折が起こる。1 次回折光の強度は疎密波の振幅に比例する。疎密波の振幅は高周波の振幅に比例するので、レーザー光の強度が揺らいでいる場合、1 次回折光の強度をモニターして、高周波の振幅に負フィードバックをかけることでレーザー強度を安定させることができる。本研究では負フィードバック回路を自作した。負フィードバック回路の詳細は A.1 節で述べる。

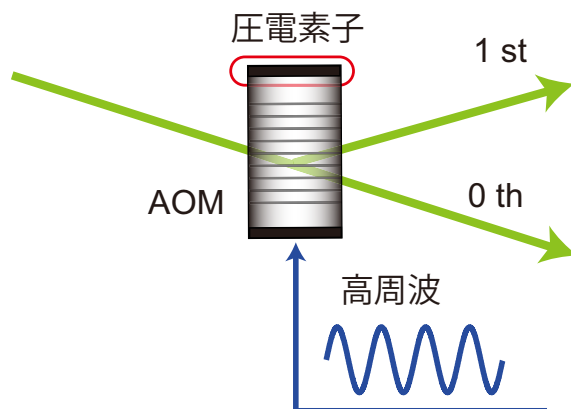


図 3.9 AOM の原理の概略図。外部からの高周波によって AOM 内の TeO_2 に疎密波が発生する。レーザーを AOM に入射すると、疎密波によって回折光が生じる。

3.3.2 フィードバック回路の評価

自作したフィードバック回路の評価をするために図 3.10 のような光学系を構築し、レーザー光の強度を測定した。用いた AOM は Crystal Technology 社の AOMO3200-121、ドライバは 1200AF-AIFO-2.0 である。光源は Nd:YAG レーザーの二次高調波を用いた。レーザー光を合成石英製のウェッジ基板 WP1 で一部反射させて、フォトダイオードを使った光検出器 PD1 を用いて光源の強度揺らぎを観測した。WP1 を透過したレーザー光を AOM に入射して、発生した一次回折光を更にウェッジ基板 WP2 で 2 つに分けた。透過光は光検出器 PD2、反射光は光検出器 PD3 でそれぞれ検出し、PD3 の信号を自作フィードバック回路に入力して、一次回折光の強度が一定になるように負フィードバックをかけた。

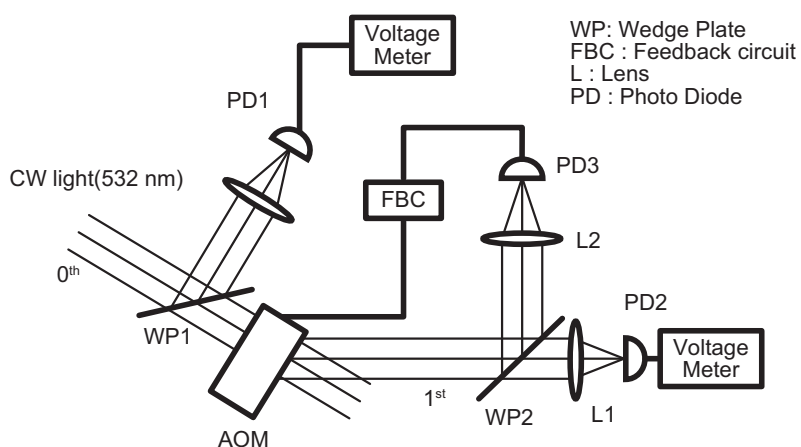


図 3.10 フィードバック回路評価のための光学系。光源の強度揺らぎを PD1 で検出する。光源を AOM に照射し、一次回折光を発生させる。一次回折光の強度を PD2, PD3 で検出する。PD3 の信号を負フィードバック回路に入力し、レーザー光の強度が安定するようにフィードバックをかける。

図 3.11 に光検出器 PD1 と PD2 の電圧の時間変化を示す。それぞれ平均電圧で規格化している。PD1 と PD2 の電圧は時間変化が大きく異なっていることがわかった。レーザー本体の強度に対応している PD1 は強度が不規則に揺らいでおり、最大で $\pm 5\%$ 程度揺らいだ。一方、AOM で発生した一次回折光を検出している PD2 は強度揺らぎの大きさは平均強度に対して $\pm 0.15\%$ で、PD1 と比べると一桁、強度揺らぎが小さくなっていることがわかった。これらの結果から、自作のフィードバック回路によってレーザー光の強度が安定化されていることが確認できた。本実験では光検出は 0.1 秒間隔で測定しているため、このレーザー強度安定化システムでは 0.1 秒よりも長い時間領域では強度揺らぎを $\pm 0.15\%$ に抑制することができる。

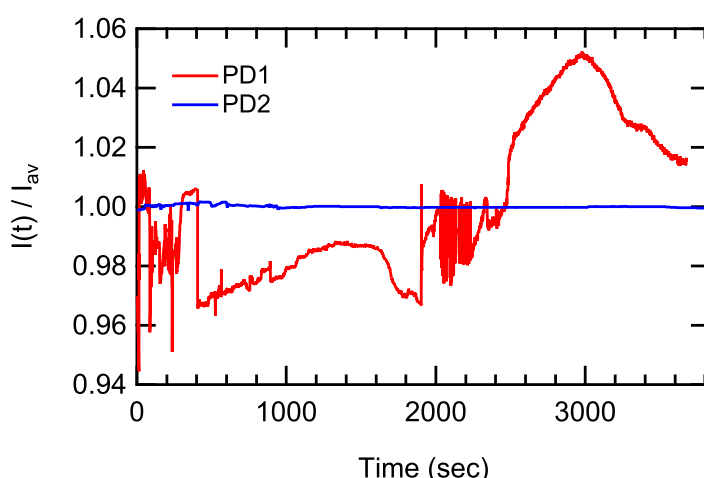


図 3.11 光源の強度 (PD1) と、負フィードバックシステムによって安定化された光源の強度 (PD2) の時間発展。

3.4 時間分解イメージング測定

図 3.12 に時間分解イメージング用の光学系を示す。LS 状態の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ を励起するために、LS 状態 (1A_1) から 1T_1 の $d-d$ 遷移に対応した (図 3.3)、光子エネルギーが 2.33 eV の cw レーザーを励起光源として用いた。cw レーザーをレンズ L1 と L2、対物レンズ OL1 を使ってクライオスタット中の試料に照射した。試料全体を励起するためにレーザー光はレンズ L1 と L2 を使って非平行光にした。試料からの反射光をハーフミラー HM で反射させた後、カメラレンズ CL によってピンホール PH1 上に結像した。カメラレンズの焦点距離とピンホールの径を変えて、像の一部を切り出し、プローブ領域を任意に選択することができる。ピンホール PH1 で切りだされた像を対物レンズ OL2 を使って平行光にして、レンズ L4 を使ってイメージング用の CCD に結像した。CCD は PHOTOMETRICS 社の CoolSNAP cf を用いた。

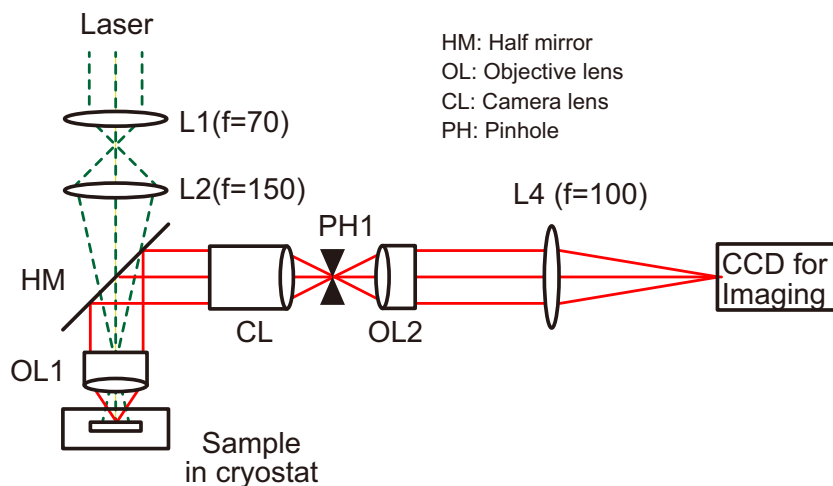


図 3.12 時間分解イメージング測定の光学系。緑点線が励起光、赤実線が検出光を示している。

図 3.13(a) はカメラレンズの焦点距離が最小時のイメージの例である。試料は顕微鏡用のスケールでその間隔は $105\ \mu\text{m}$ である。右端に見える縁は可変ピンホールである。図 3.13 はカメラレンズの焦点距離が最大時のスケールの像で、ピンホールの大きさが $\phi =$ (b) 1, (c) 0.4, (d) 0.2 mm となっている。カメラレンズの焦点距離と可変ピンホールの大きさを変えて、測定範囲を変えることができる。このよう光学系は共焦点系と呼ばれている。

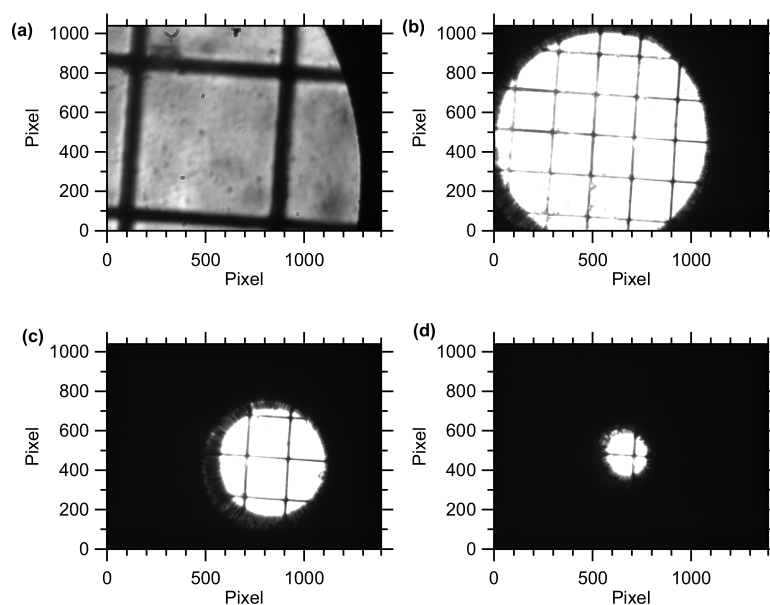


図 3.13 カメラレンズの焦点距離とピンホールの径を変化させた時のイメージ。試料は顕微鏡用スケールである。(a) でカメラレンズの焦点距離が最大となっている。(b), (c), (d) では可変ピンホールの径を変化させている。カメラレンズの焦点距離と可変ピンホールの径を変えることで、試料の特定の範囲だけをプローブすることができる。

本研究で用いるクライオスタットは液体ヘリウム溜め込み型で、気体ヘリウムで試料を冷却する。試料は図 3.14 に示した X 線測定で使われるループ型のサンプルホルダを用いて固定した。サンプルホルダは HAMPTON Research 社製でループの大きさは $100\ \mu\text{m}$ である。サンプルホルダの縁に微量の真空グリスをつけて試料を固定した。光学測定時には共焦点系を調節して、真空グリスのないループの内側を測定対象とした。

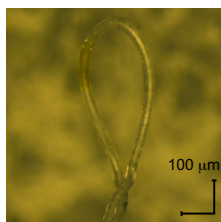


図 3.14 試料固定用のループ型ホルダ。

本研究では励起光をイメージング測定用の照明光として用いた。つまり、レーザー光は励起とプローブの両方の役割を果たしている。照明光にレーザー光を用いるとスペックルと呼ばれる粒状構造を観測した。次節ではスペックルの発生原理について説明する。

3.5 スペックルを用いた光誘起状態の時空間ダイナミクスの測定

3.5.1 スペックルパターン

時間分解イメージング測定ではスペックルパターンを検出した。スペックルパターンとは、物質表面の構造で散乱された光の干渉によって形成される強度パターンである。図 3.15 は紙やすりにレーザーを照射して観測したスペックルパターンである。粒状構造の様な強度パターンを観測した。スペックルにはオブジェクティブスペックル、サブジェクティブスペックルの二種類がある。本研究では光誘起状態の時空間ダイナミクスを調べるためにサブジェクティブスペックルを測定した。オブジェクティブスペックルとサブジェクティブスペックルの特徴と違いを説明する。

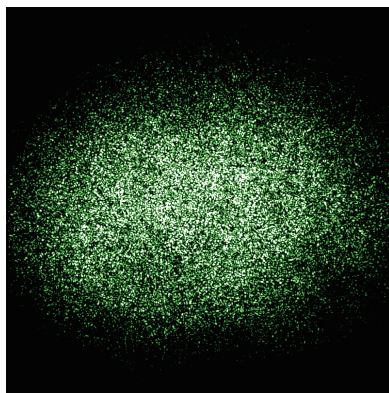


図 3.15 紙やすりにレーザーポイントを照射した時に観測したスペックルパターン。

3.5.2 オブジェクティブスペックル

オブジェクティブスペックルとは、物質表面からの散乱光の干渉によって観測されるスペックルで、物質の表面全体を反映したスペックルである [44]。図 3.16 にオブジェクティブスペックルの発生原理を示す。レーザーなどのコヒーレント光源が、表面に構造を持つ物体に照射されると、入射光はあらゆる方向に散乱される。この散乱光をイメージセンサ等で検出するとスペックルパターンが観測される。この時、イメージセンサの 1 ピクセルで検出される光の強度は、物体表面のあらゆる点から散乱された光の干渉によって決定される。例えば、図 3.16 において、光路 AP、BP を通った散乱光の光路差が、光源の半波長の偶数倍ならばイメージセンサ上の点 P で検出される強度は強くなり、光路差が奇数倍なら弱くなる。このような散乱光の干渉パターンがオブジェクティブスペックルである。オブジェクティブスペックルは物質の表面全体からの散乱でパターンが決定されるので、物質の表面全体を反映したスペックルである。一方、サブジェクティブスペックルは物体の限定された領域からの散乱光によって生じたスペックルである。

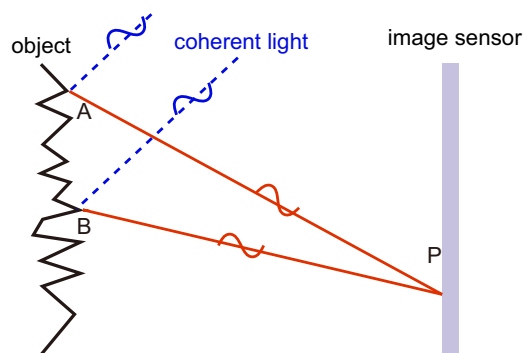


図 3.16 オブジェクティブスペックルの原理図。

3.5.3 サブジェクティブスペックル

図 3.17 にサブジェクティブスペックルの原理を示す。サブジェクティブスペックルの特徴は、散乱光が結像レンズを用いてイメージセンサに集光されていることである。物体の表面上の点 A、B からの散乱光はイメージセンサ上の A'、B' に集光される。現実の系では空間分解能があるため、点 A と B の距離がそれよりも短い場合には、散乱光がイメージセンサ上で干渉する。このように空間分解能以下の領域からの散乱光の干渉によって生じる強度パターンをサブジェクティブスペックルと呼ぶ [45]。観測されるスペックルは物体からイメージセンサまでの距離と光学系によって決定される。そのため、物質の特性だけでなく光学系の特性によってスペックルが決定される。サブジェクティブスペックルから物体の表面の情報を得るためには複雑な計算が必要になる。6.1 節で詳細に表面の構造とスペックルパターンについて議論するが、図 3.17 のように空間分解能内で、波長程度の構造の揺らぎがないような滑らかな表面はスペックルパターンの明点となる。一方、試料表面に波長程度の揺らぎがある場所は暗点となる。従って、スペックルパターンの揺らぎから波長スケールの表面の構造の揺らぎを検出することができる。

スピントロニクス材料ではスピン転移とともに格子体積が変化するので、それに伴った試料表面の構造の変化によって、スペックルパターンが変化することが期待される。定常光照射下の光誘起状態の局所的なスピン転移を観測することが目的なので、本研究では測定するスペックルとしてサブジェクティブスペックルを選んだ。

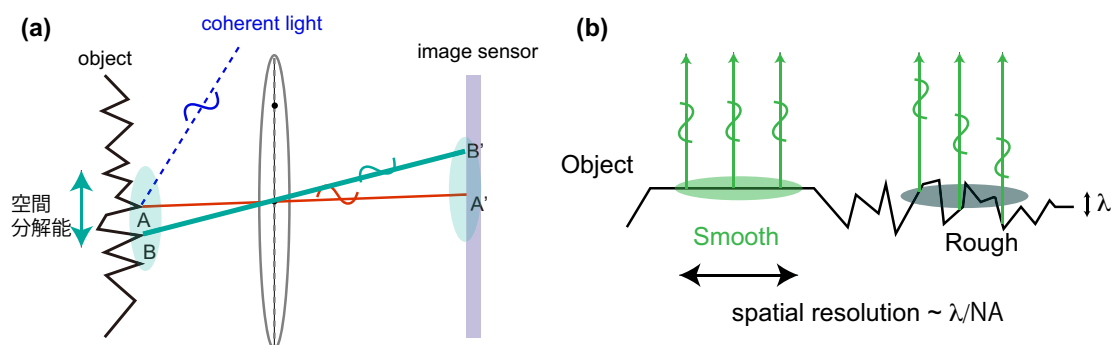


図 3.17 (a) サブジェクティブスペックルの原理図。(b) サブジェクティブスペックルの明点、暗点に対応する表面の構造。

図 3.18 に 3.4 節で説明した光学系で観測した $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ 単結晶のイメージを示す。図 3.18(a) は、照明光としてハロゲンランプを用いた透過イメージである。単結晶は透明で、空間的に均一であることがわかった。一方、照明を cw レーザーに変えると全く異なるイメージを観測した。図 3.18(b) に cw レーザーを照明とした $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ のイメージを示す。強度はグレースケールで表されている。ここで用いた cw レーザーは、励起用の cw レーザーと同一である。300 K において $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ は試料全体が HS 状態であるので、試料の誘電率は均一である。従って、観測したスペックルパターンは、誘電率不均一性によって生じた散乱光による干渉ではないことがわかった。図 3.18(c) に試料全体が LS 状態である 110 K におけるイメージを示すが、同様にスペックルパターンを観測した。これらの結果から、本研究で $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ で観測されるスペックルパターンは試料表面で散乱された光の干渉によって生成されたことをわかった。ここで注意すべき点は、スペックルの強度が強い点ではスピン状態が揃ったドメインが形成されているわけではないことである。表面からの散乱光の干渉によって決まっているので、サブジェクティブスペックルパターンはスピン状態よりも表面の構造に敏感である。サブジェクティブスペックルパターンの時間変化に注目して実験を行った。

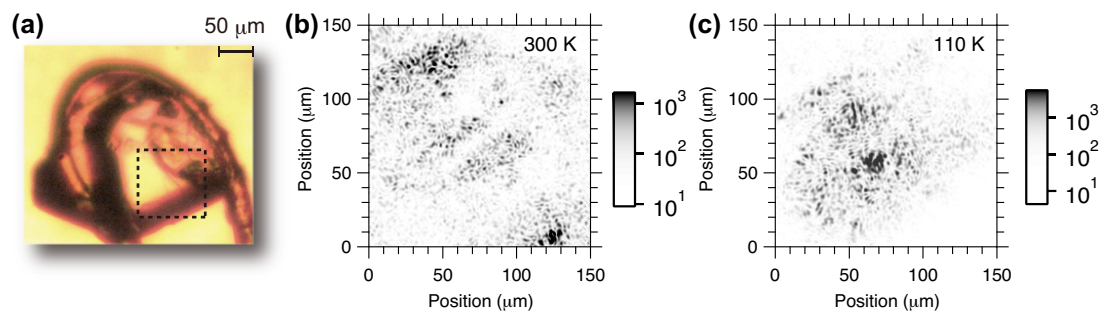


図 3.18 (a) ハロゲンランプを照明光として用いた時の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ のイメージ。(b),(c) cw レーザー光を照明光として用いた時のイメージ。温度はそれぞれ (b) 300 K と (c) 110 K で、試料は HS 状態、LS 状態である。

3.6 時間分解過渡吸収測定

試料のspin状態を調べるために、時間分解過渡吸収測定を行った。図 3.3 で示したように、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ ではspin状態によって吸収スペクトルが大きく変化するので、吸収スペクトルからspin状態を検出することができる。図 3.19(a) に時間分解過渡吸収測定用の光学系を示す。ポンプ光は時間分解イメージング測定で用いた cw レーザー光で、プローブ光はハロゲンランプを用いた。ハロゲンランプの像をレンズ L7, L8 でピンホール PH2 上に結像して白色点光源を作り、レンズ L3, L6 を使ってクライオスタット中の試料に照射した。透過光は図 3.12 で示した時間分解イメージング測定の光学系と同じ経路を辿るが、対物レンズ OL2 を透過後、切り替えミラー SM によって結

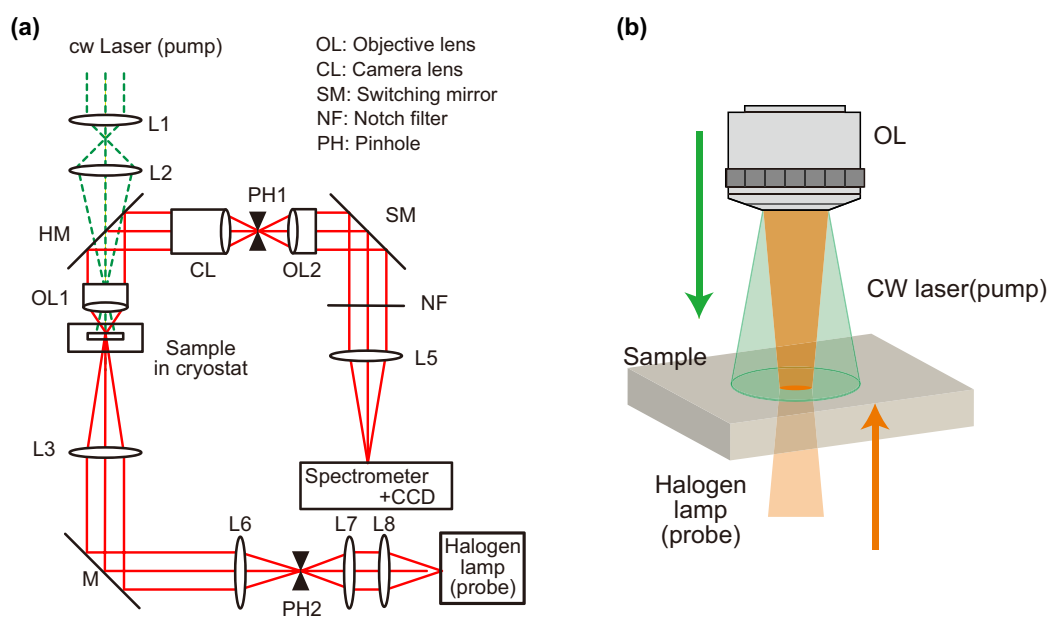


図 3.19 (a) 時間分解過渡吸収測定用の実験系。(b) 試料におけるプローブ光とポンプ光の重なり。

像レンズ L5 へと反射され、分光器と CCD を用いた分光測定システム (Insite100A) で検出した。結像レンズの前には 532 nm 用のノッチフィルターを置いて、ポンプ光が CCD に照射されること防いだ。図 3.19(b) はポンプ光とプローブ光の試料における重なりを示している。ポンプ光と比較して、プローブ光の直径は小さいので、プローブされている領域は均一に励起されている。

試料のスピンの状態は HS 割合 γ_{HS} を用いて表す。図 3.3 で示したように、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ では LS 状態に比べて HS 状態の吸収が弱い。そこで LS 状態 ($^1\text{A}_1$) から $^1\text{T}_1$ の $d-d$ 遷移に対応した 2 ~ 2.5 eV の強い吸収から γ_{HS} を導出した。 γ_{HS} は錯体の吸収スペクトル $\alpha(\omega)$ を用いて次式のように表される。

$$\gamma_{\text{HS}} = 1 - \frac{\int \alpha(\omega) d\omega}{\int \alpha_{\text{LS}}(\omega) d\omega - \int \alpha_{\text{HS}}(\omega) d\omega} \quad (3.6)$$

ここで $\alpha_{\text{LS}}(\omega)$, $\alpha_{\text{HS}}(\omega)$ は LS 状態、HS 状態の吸収スペクトルを示している。右辺第二項中の積分範囲は 2 ~ 2.5 eV である。

3.7 本章のまとめ

本章では、定常光照射下のスピנקロスオーバー錯体における光誘起状態の時空間ダイナミクスを調べるために選択した、試料の基礎物性と測定法の特徴を説明した。本研究で選んだ試料は $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ で協同性の強いスピנקロスオーバー錯体である。 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ は二つの空間群の異なる結晶構造を持つが、本研究では試料を急冷して、協同性の強い HT 構造の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ で実験を行う。光誘起相転移過程では 2 つの秩序変数、スピン状態と格子体積が変化するので、光誘起状態では秩序変数の非線形相互作用による特徴的な状態が期待される。

本研究は磁化率測定、時間分解イメージング測定、時間分解過渡吸収測定の三つの測定を用いて行う。磁化率測定では合成した試料の品質をスピン転移温度から評価した。スピン転移温度は文献値と一致し、試料の品質が良いことを確認した。

時間分解イメージング測定では励起用の cw レーザーを、プローブ光としても使用し、サブジェクティブスペックルパターンを測定する。サブジェクティブスペックルは表面の局所的な領域における波長程度の構造の揺らぎに敏感である。スピנקロスオーバー錯体では光誘起相転移過程で格子体積が変化するので、それに誘起された表面構造の変化を検出できることが期待される。サブジェクティブスペックルパターンの時間変化を測定して、定常光照射下の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ における光誘起状態を調べる。これ以降、特に表記がない限り、スペックルパターンはサブジェクティブスペックルパターンを指す。時間分解過渡吸収測定は試料のスピン状態を調べるために行った。LS 状態の $d-d$ 遷移に対応した吸収ピークの強度から、試料の HS 割合を導出する。なお時間分解イメージング測定と時間分解過渡吸収測定では、AOM と負フィードバック回路を組み合わせ強度を安定化させた cw レーザーを用いた。

次章では、時間分解イメージング測定と時間分解過渡吸収測定の結果を示す。

第 4 章

実験結果

本章では、定常光照射下の光誘起状態の時空間ダイナミクスを調べるために行った、時間分解過渡吸収測定と時間分解イメージング測定の結果を示す。1.3 節で説明したように、光誘起相の生成と緩和が競合している領域では、光誘起相の空間分布が時間変化し、動的な定常状態が観測されることが期待される。4.1 節では光誘起相の生成と緩和が競合する条件を調べるために行った、時間分解過渡吸収測定の結果を示す。競合領域では試料の一部に光誘起相が形成されるので、HS 割合が 0 から 1 の間の値を取る。光誘起状態のスピン状態は温度に強く依存するので、定常光照射下の HS 割合の温度依存性を調べて、光誘起相の生成と緩和が競合する条件を決定した。4.2 節では 4.1 節で決定した条件下で、時間分解イメージング測定を用いて、光誘起状態の時空間ダイナミクスを調べた結果を示す。試料の表面構造の変化に起因したスペックルパターンの時空間揺らぎを観測した。最後に 4.3 節ではスピン転移とスペックルパターンの時空間揺らぎの相関を説明する。

4.1 スピン転移ダイナミクス

4.1.1 光誘起状態の生成ダイナミクス

光誘起相の生成と緩和が競合している条件を決定するために、時間分解過渡吸収測定を用いて定常光照射下におけるスピン転移ダイナミクスを調べた。競合領域では試料の一部に光誘起相が形成されるので、HS 割合が 0 から 1 の間の値を取る。本測定では LS 状態の $d-d$ 遷移に対応した 2 ~ 2.5 eV の吸収の強度から、式 (3.6) を用いて HS 割合を導出した。用いた定常光は LS 状態の $d-d$ 遷移に対応した 2.33 eV の cw レーザーで、その強度は 50 mW/mm² である。図 3.2 で示したように、Fe(ptz)₆(BF₄)₂ の光誘起状態のスピン状態は温度に強く依存するので、光誘起状態がほとんど緩和するような 70 K 近傍に注目して、温度を変えながら定常光照射下の光誘起状態の HS 割合を調べた。本実験では試料は 10 K/min 以上のレートで冷却したので、Fe(ptz)₆(BF₄)₂ の構造は協力的相互作用の強い HT 構造である (3.1.4 節参照)。

図 4.1(a) に定常光照射下における γ_{HS} の時間発展を示す。測定温度は 65, 73, 77, 79, 80, 100 K である。65 K では $t=0$ の定常光照射直後に HS 割合は増加し、光誘起状態が生成された。 γ_{HS} は $t=20$ s でほぼ 1 となり、定常状態に達した。ここで定常状態とは HS 割合の時間変化が観測されない状態を意味する。65 K の定常状態では $\gamma_{\text{HS}}=1$ なので、プローブ領域の全ての錯体が HS 状態であることがわかった。73 K でも同様に光誘起状態が生成され定常状態に達するが、定常状態の HS

割合は 65 K のそれよりも低くなった。これは 73 K で試料の一部に光誘起相が形成されていることを意味している。図 4.1(a) に示すように、65 から 79 K では光照射開始から数十秒後には γ_{HS} が時間的に一定である定常状態に達し、定常状態における γ_{HS} は温度に依存した。80、100 K では γ_{HS} は増加せず、光誘起状態の生成は観測できなかった。図 4.1(b) に定常光照射下の定常状態における γ_{HS} の温度依存性を示す。定常状態の γ_{HS} は温度とともに減少し、80 K 以上ではほとんど 0 になった。図 3.5 に示した磁化率測定から導出した光誘起状態の温度依存性と比較すると、光誘起状態の $\gamma_{\text{HS}}=0$ となる温度が増加している。これは磁化率測定では定常光を照射を止めてから、磁化率の温度依存性を測定したからである。定常光照射下では光誘起状態が緩和する温度から 70 から 80 K に増加した。これらの結果から励起強度 50 mW/mm² の定常光照射下では 70 から 80 K が光誘起相の生成と緩和の競合領域であることがわかった。

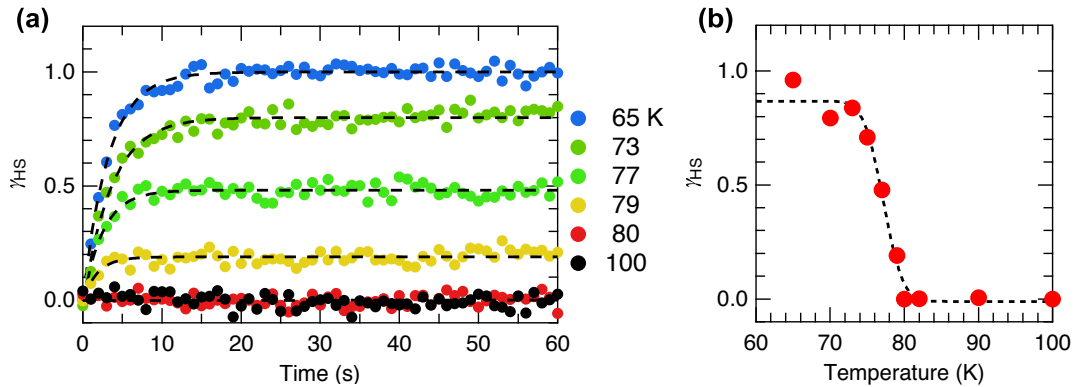


図 4.1 (a) 定常光照射下における HS 割合の時間発展。測定温度は 65, 73, 77, 79, 80, 100 K。(b) 定常光照射下の定常状態における HS 割合の温度依存性。(a), (b) 中の破線はアイガイドを示している。

4.1.2 光誘起状態の緩和ダイナミクス

次に定常光照射を止めて、光誘起状態の緩和ダイナミクスを調べた。図 4.2 に 65, 70, 73 K における暗闇中の γ_{HS} の時間発展を示す。3 つの温度において、 γ_{HS} は僅かに S 字型の振る舞いを示しながら、十秒オーダーの緩和を示した。緩和時間は温度とともに短くなった。緩和寿命 τ_{HS} の逆数で定義される緩和レート k_{HS} を導出するために、緩和曲線を指数関数でフィッティングした。実線がフィッティング結果で、実験データを上手く再現している。図 4.3(a) に k_{HS} の温度依存性を示す。温度に対して k_{HS} は非線形に増加した。図 4.3(b) に k_{HS} のアレニウスプロットを示す。アレニウスプロットとは、 x 軸を温度の逆数にとって、緩和レートを片対数でプロットしたグラフである。アレニウスプロット上では緩和レートは横軸に対して直線を示している。この結果は 65 から 80 K において Fe(ptz)₆(BF₄)₂ の光誘起相はアレニウス則に従った緩和であることを示している。図 4.3(b) に内挿図はアレニウス則に従った緩和過程のメカニズムを示す。光誘起相である HS 状態と基底状態である LS 状態の間に存在する障壁ポテンシャルを超えることで、光誘起相から基底状態への緩和が起

こる。この時の緩和レートは次式で表される。

$$k = k_{\infty} \exp \left(-\frac{\Delta E_a}{k_B T} \right) \quad (4.1)$$

ここで T は温度、 k_{∞} は $T = \infty$ における緩和レート、 ΔE_a は配位座標系における基底状態と励起状態間の障壁エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。図 4.3(b) 中の実線は式 (4.1) を用いたフィッティングを示しており、実験結果を上手く再現している。これらの結果から $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の光誘起状態の緩和レートはアレニウス則にしたがって、温度とともに増加することがわかった。

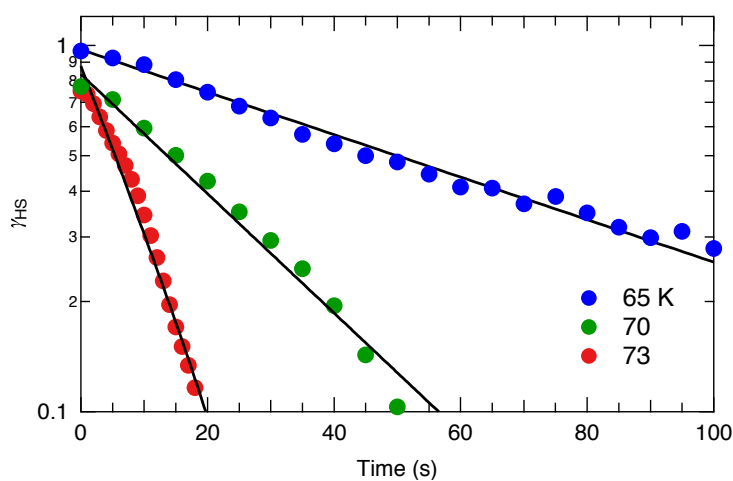


図 4.2 65, 70, 73 K における HS 割合の緩和曲線。実線は指数関数でフィッティングした結果を示している。

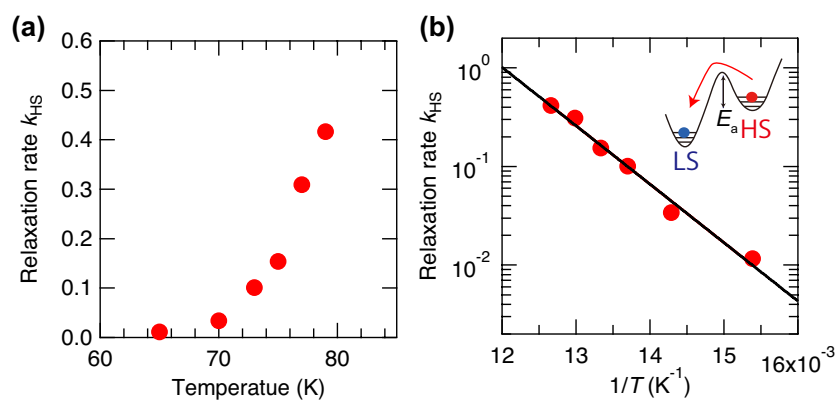


図 4.3 (a) HS 割合の緩和レートの温度依存性。(b) 緩和レートのアレニウスプロット。実線はフィッティング曲線。内挿図はアレニウス型の緩和過程を示している。

4.2 定常光照射下における光誘起状態の時空間ダイナミクス

4.2.1 スペックルパターンの時空間揺らぎ

時間分解過渡吸収測定で決定した光誘起相の生成と緩和の競合領域の近傍で、時間分解イメージング測定を行なった。励起光の条件は時間分解過渡吸収測定と同一である。65 から 82 K ではスペックルパターンの時間・空間的な揺らぎを観測した。65 と 70 K では 2 種類の特徴的なスペックルパターンの時空間揺らぎを観測した。65, 70 K では光照射直後スペックルパターンが揺らぎ、時間とともにその揺らぎの大きさは減少し、スペックルパターンは定常状態に達した。65 K におけるスペックルパターンの時間発展を Time history of the speckle pattern (THSP) イメージを用いて示す。THSP イメージとは特定の領域のスペックルの時間変化を追ったイメージである [38]。図 4.4 に THSP イメージの構築法を示す。各時間で画像中の特定の領域を切り出し、それを並べて新しいイメージを構築する。図 4.5 に 65 K におけるスペックルパターンの THSP イメージを示す。 $t=0$ で定常光照射を開始している。THSP イメージ中に、特徴的な 2 つの構造が異なる時間領域で観測された。 $t=0 \sim 20$ s の粒状構造はスペックルパターンが時空間的に揺らいでいることを意味している。また、 $t=20 \sim 60$ s の縞状構造はスペックルパターンの揺らぎは観測されず、定常状態であることを示している。このスペックルパターンの時空間的な揺らぎは温度によって大きく変化した。

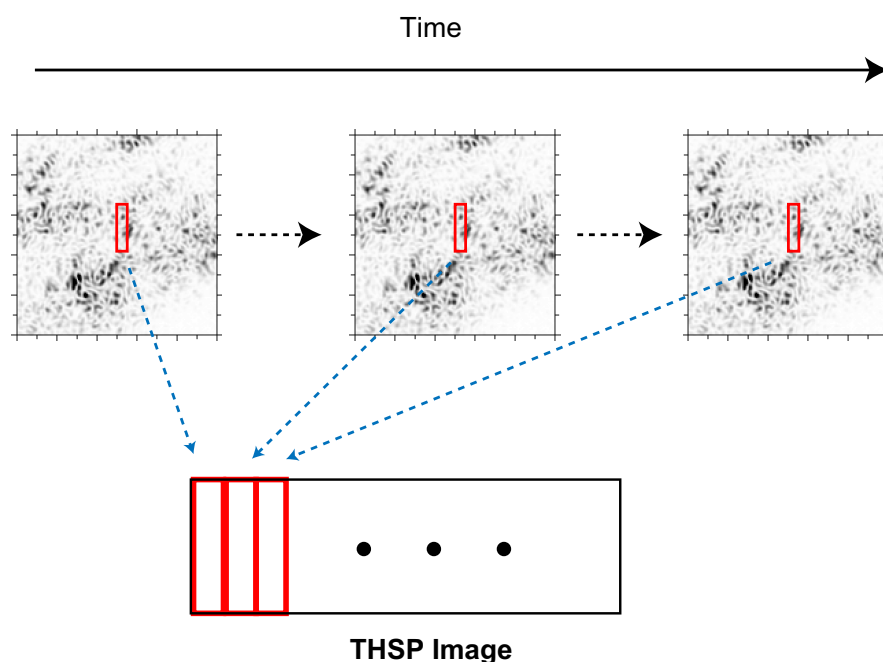


図 4.4 THSP イメージの作成方法。

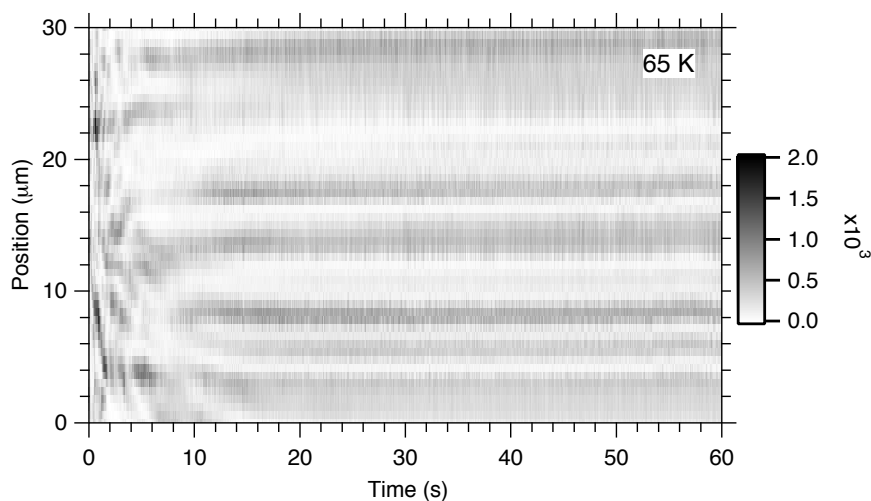


図 4.5 65 K における THSP イメージ。スペックルパターンの時空間揺らぎを示す粒状構造と、揺らぎのない状態を示す縞状構造が、異なる時間領域で観測される。

4.2.2 スペックルパターンの時空間揺らぎの温度依存性

スペックルパターンの温度依存性を調べるために、スペックル強度の時間発展に注目した。ここでスペックル強度 $I(t, \mathbf{r})$ とは、スペックルパターンの時間 t 、場所 \mathbf{r} における光の強度と定義する。図 4.6 に 80 K におけるスペックルパターンを示す。図中の四角で囲まれた領域においてスペックル強度を空間積分し、その時間発展を調べた。

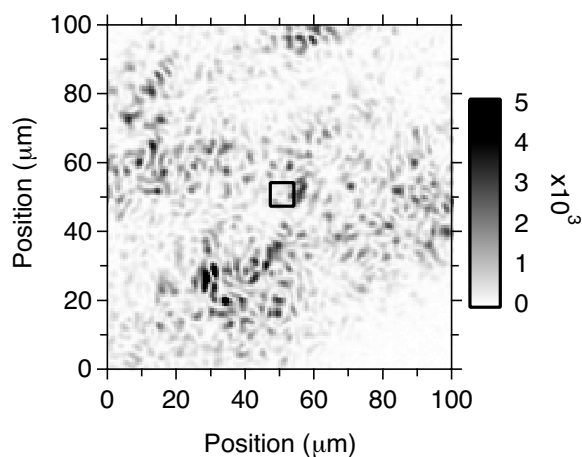


図 4.6 80 K におけるスペックルパターン。図中の四角はスペックル強度の時間発展を調べた領域を示している。

図 4.7 に 65, 80, 100 K におけるスペックル強度の積分値の時間発展を示す。スペックル強度はそれぞれ単位時間平均値で規格化されている。スペックル強度の揺らぎが温度によって大きく変化する

ことがわかった。65 K では光照射直後 ($t=0$) に、スペックル強度が揺らぎ始め、時間の経過とともにスペックル強度は定常値に達した。80 K では光照射直後からスペックル強度は揺らぎ続けた。80 K の測定は二時間以上行なったが、その間スペックル強度は揺らぎ続けた。この結果は、この揺らぎ続けている状態が 80 K における光誘起状態の定常状態であることを示している。一方、100 K ではスペックル強度の揺らぎは全く観測されなかった。時間分解イメージング測定は 65 から 100 K の間の温度で行なったが、スペックル強度の揺らぎは以下の 3 つのパターンに分けることができた。

- (1) 光照射直後スペックル強度は揺らぎ、時間経過後は一定値をとる (65, 70 K)。
- (2) 常にスペックル強度が揺らぎ続ける (73, 75, 77, 79, 80, 82 K)。
- (3) スペックル強度の揺らぎは観測されず、一定値をとる (90, 100 K)。

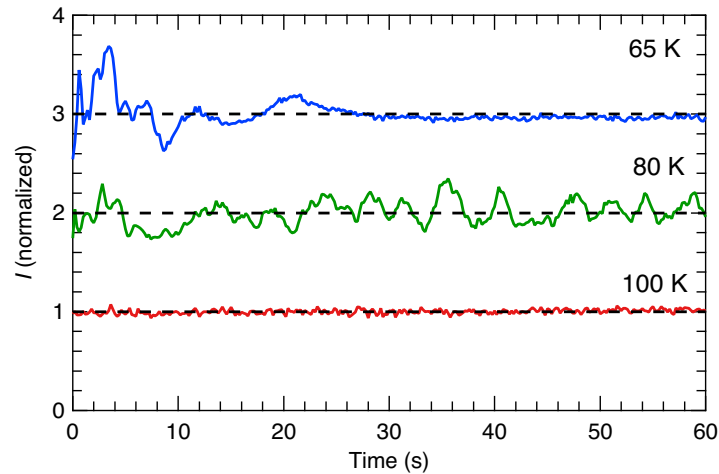


図 4.7 65, 80, 100 K におけるスペックル強度の時間発展。比較のためオフセットをつけている。点線は各温度におけるスペックル強度の積分値の平均値を表している。

4.3 スペックル強度の揺らぎとスピン転移

スペックル強度の揺らぎの特徴を調べるために、スペックル強度とスピン転移の相関を調べた。図 4.1(a) と図 4.7 が、それぞれ定常光照射下の、スピン転移とスペックル強度の時間発展を示している。65 K に注目すると、 $t=0$ の光照射直後、スピン転移が起こり、スペックル強度の揺らぎが観測された。時間経過とともに、スピン転移とスペックル強度の揺らぎは定常状態に達する。このスピン転移とスペックル強度揺らぎの相関は 100 K でも成立する。100 K ではスピン転移もスペックル強度揺らぎも観測されなかった。この相関は、光照射によってスピン転移と格子体積変化が起こって、表面の構造が変化したことを示唆している。従って、スペックル強度やスペックルパターンの揺らぎで光誘起相転移のプロープが可能であることが確認できた。

73 から 82 K ではスピン状態は定常状態に達し、スペックル強度は揺らぎ続けた。スピン状態とスペックル強度揺らぎの相関から考えると、HS 割合は一定値のまま、光誘起相の空間分布が変化していることを示唆している。図 4.1(a) が示すようにこの温度域では、光誘起相の生成と緩和の競合し

ているので、定常光と物質の相互作用によって動的な構造を持った光誘起状態が生成されたと考えられる。類似した現象を 2.7 節で説明したが、その実験とは条件が大きく異なっている。定常光照射下のスピノーダル分解を実現するためには、定常光照射下で温度を変える必要がある。従って、本研究で観測したスペックルパターンの時空間揺らぎは、スピノーダル分解とは異なるメカニズムによって誘起されていることが示唆される。また、図 4.7 の 80 K のデータが示すように、スペックル強度の揺らぎはランダムではなく、決まった周波数で振動している可能性がある。次節では定量的にこのスペックルパターンの時空間揺らぎを議論するために、動的構造因子を導出した。

4.4 本章のまとめ

本章では、定常光照射下の光誘起状態の時空間ダイナミクスを調べるために行った、時間分解過渡吸収測定と時間分解イメージング測定の結果を示した。本研究で注目している光誘起状態は、光誘起相の生成と緩和が競合して、試料の一部に光誘起相が存在している状態である。この状態が実現する条件を、時間分解過渡吸収測定を用いて決定した。時間分解過渡吸収測定では、光誘起相の生成と緩和過程の温度依存性を 65 から 100 K の温度領域で調べた。定常光照射下では、光誘起状態の HS 割合が時間変化しない定常状態を観測した。また光誘起状態の緩和レートは温度上昇とともに増加し、定常状態における HS 割合は減少した。これらの結果から、光子エネルギー 2.33 eV、励起強度 50 mW/mm² の定常光照射下の Fe(ptz)₆(BF₄)₂ では、73 から 82 K の温度領域で光誘起相の生成と緩和が競合していることがわかった。

時間分解イメージング測定では、スペックルパターンの時間変化を測定して、定常光照射下の光誘起状態の時空間ダイナミクスを調べた。65 から 80 K ではスペックルパターンの時空間揺らぎを観測した。スペックル強度とスピン状態の時間発展の相関を調べると、スペックルパターンの時間変化は、光誘起相転移に誘起される表面構造の変化に対応していることがわかった。従って、スペックルパターンの時間変化から光誘起相転移をプローブできることがわかった。

73 から 82 K では長時間続くスペックルパターンの時空間揺らぎを観測した。これは定常光照射下の光誘起状態の定常状態が、動的な秩序構造を持っていることを示している。試料の特定の領域のスペックル強度の時間発展を調べると、スペックル強度が振動している兆候が観測された。これは定常光照射下の Fe(ptz)₆(BF₄)₂ は振動的な挙動を示す散逸構造が発現していること示唆している。次章では、スペックルパターンの時空間揺らぎを動的構造因子を用いて、定量的に議論する。

第 5 章

光誘起状態における散逸構造

本章では、定常光照射下の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ で観測されたスペックルパターンの時空間揺らぎを、動的構造因子を用いて議論し、その結果を示す。動的構造因子は、スペックルパターンの時間変化を周波数、二次元波数空間で示した量である。5.1 節では動的構造因子の定義とその導出方法を説明し、5.2 節では解析結果を示す。5.3 節、5.4 節では動的構造因子の波数、周波数、温度依存性の結果を示す。5.5 節ではスペックルパターンの時空間揺らぎと光誘起状態の緩和の相関を議論する。

5.1 動的構造因子

スペックルパターンの時空間揺らぎを定量的に議論するために、スペックルパターンの時間発展の時空間フーリエ変換を行なった。フーリエ変換によってスペックル強度の揺らぎを周波数・波数空間で評価し、動的な情報を得ることができる。散乱理論では、時間 t 、場所 \mathbf{r} の物理量 $f(t, \mathbf{r})$ の時空間フーリエ変換 \mathcal{F} の絶対値の二乗を、 f の動的構造因子 $S(\nu, \mathbf{k})$ と定義している [46, 47]。

$$S(\nu, \mathbf{k}) \equiv |\mathcal{F}[f(t, \mathbf{x})]|^2 \quad (5.1)$$

散乱理論で f は誘電率や、電子密度、中性子密度に対応する。動的構造因子は自己相関関数 $C(t, \mathbf{r})$,

$$C(t, \mathbf{r}) \equiv \int f^*(\tau, \mathbf{x}) f(\tau + t, \mathbf{x} + \mathbf{r}) d\tau d^2\mathbf{x} \quad (5.2)$$

のフーリエ変換 $C_{\nu, \mathbf{k}}(\nu, \mathbf{k})$ と一致する (Wiener=Khinchin 定理、A.2 節で証明)。ここで f^* は f の複素共役である。光散乱実験では、物質からの散乱光の強度の時間変化を測定し、その自己相関関数を導出することで、物質中の誘電率揺らぎを評価する [46]。本研究の時間分解イメージング測定ではスペックルパターンを測定した。スペックルパターンの時間 t 、場所 \mathbf{r} における強度をスペックル強度 $I(t, \mathbf{r})$ と定義すると、 $|\mathcal{F}[I(t, \mathbf{x})]|^2$ はスペックル強度の動的構造因子に対応している。本章では $|\mathcal{F}[I(t, \mathbf{r})]|^2$ を導出していくが、それをスペックル強度の動的構造因子 $S(\nu, \mathbf{k})$ と定義する。

$$S(\nu, \mathbf{k}) = \left| \int I(t, \mathbf{r}) e^{-i2\pi(\mathbf{k}\mathbf{r} - \nu t)} dt d^2\mathbf{r} \right|^2 \quad (5.3)$$

スペックル強度の離散フーリエ変換を行って動的構造因子を導出した。離散フーリエ変換の窓関数は Hanning 関数を用いた (詳細は A.3 節で述べる)。

5.2 スペックルパターンの動的構造因子

計算結果の例として、80 K におけるスペックル強度の動的構造因子を示す。得られた動的構造因子は周波数、二次元波数の情報を持った三次元データである。図 5.1 に異なる周波数成分における、波数空間での動的構造因子を示す。動的構造因子の強度はカラーバーで表す。周波数によって動的構造因子の強度が変化した。周波数の増加とともに動的構造因子の強度は増加し、0.3 から 0.6 Hz 辺りで最大値に達した後、減少した。これは 80 K ではスペックル強度の揺らぎが 0.3 から 0.6 Hz の周波数を持っていることを示している。また、どの周波数でも波数空間上の動的構造因子は円状であることがわかった。これは動的構造因子が波数空間では等方的であることを示している。そこで、図 5.1(d) で示すように、波数ベクトルの絶対値が一定である白線円上のスペックル強度を積分して、動的構造因子を周波数 ν と波数ベクトルの絶対値 k に対してプロットした。

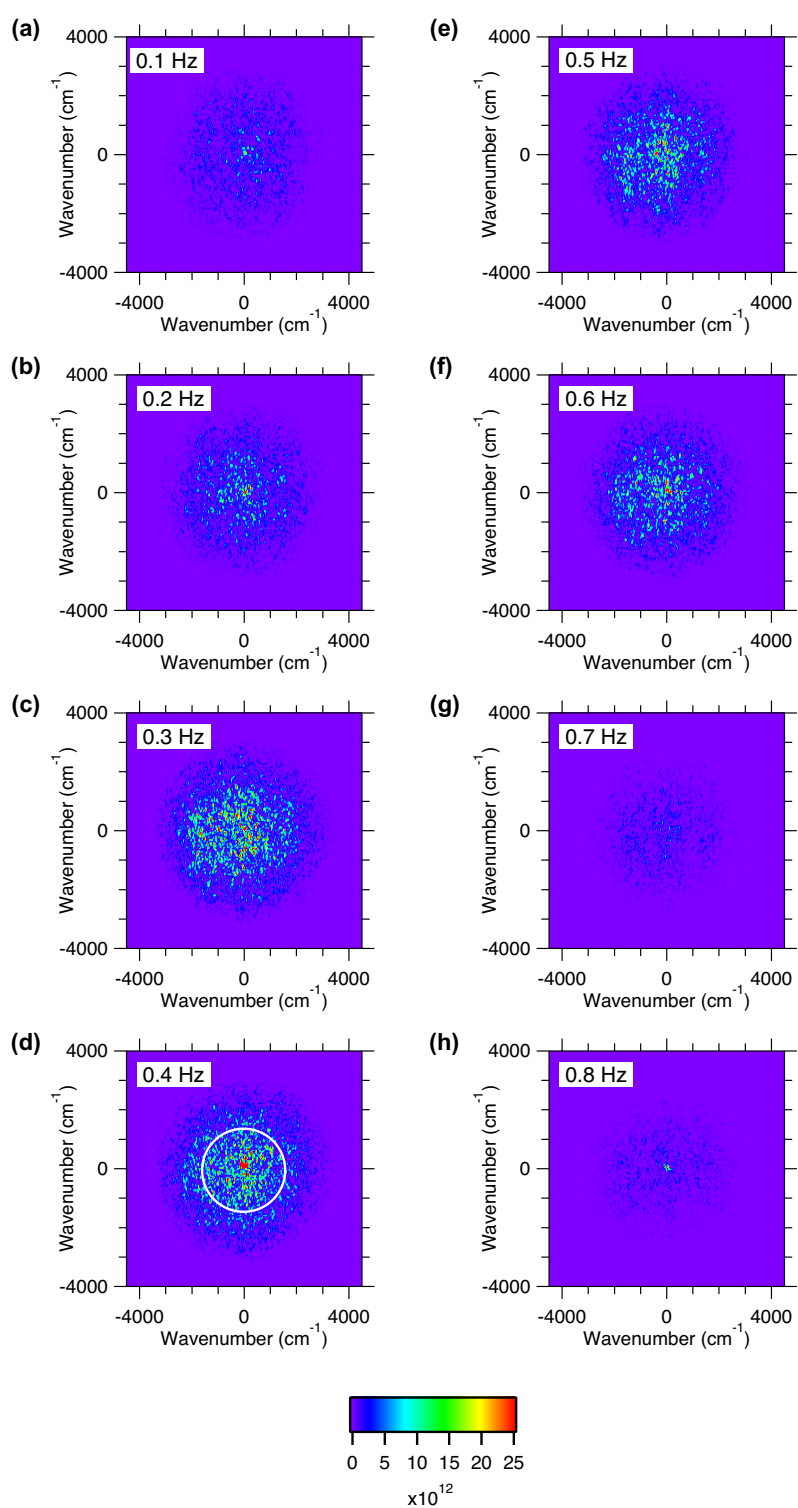


図 5.1 周波数成分ごとに示した二次元波数空間における動的構造因子。

図 5.2(a) に 80 K における ν - k 空間の動的構造因子を示す。図 5.1 で観測されたように、 $(\nu, k) = (0.4, 0)$ 付近で動的構造因子の強度は強くなった。図 5.2(b) は波数を $k = 1140 \text{ cm}^{-1}$ に固定して、動的構造因子を周波数の関数としてプロットしている。動的構造因子は $\nu = 0.36 \text{ Hz}$ をピークとした幅広い形状を示していることがわかった。この周波数ピークは、観測されたスペックル強度の揺らぎはランダムではなく、 $\nu = 0.36 \text{ Hz}$ の周波数で振動していることを示している。従って、定常光照射下の光誘起状態では、振動的な挙動を示す散逸構造が発現することを明らかにした。図 5.2(c) は周波数を $\nu = 0.3 \text{ Hz}$ に固定して、動的構造因子を波数の関数としてプロットしている。動的構造因子は波数とともに非指数関数的に減少した。そこで最大値の $1/e$ となる波数の逆数を、スペックルパターンから導出される光誘起状態の空間相関長と定義した。 $\nu = 0.4 \text{ Hz}$ では空間相関長は約 $10 \mu\text{m}$ となった。図 5.2(d) に空間相関長の周波数依存性を示す。空間相関長は周波数依存性を示さなかった。この結果から光誘起状態の空間相関長は約 $10 \mu\text{m}$ ということがわかった。

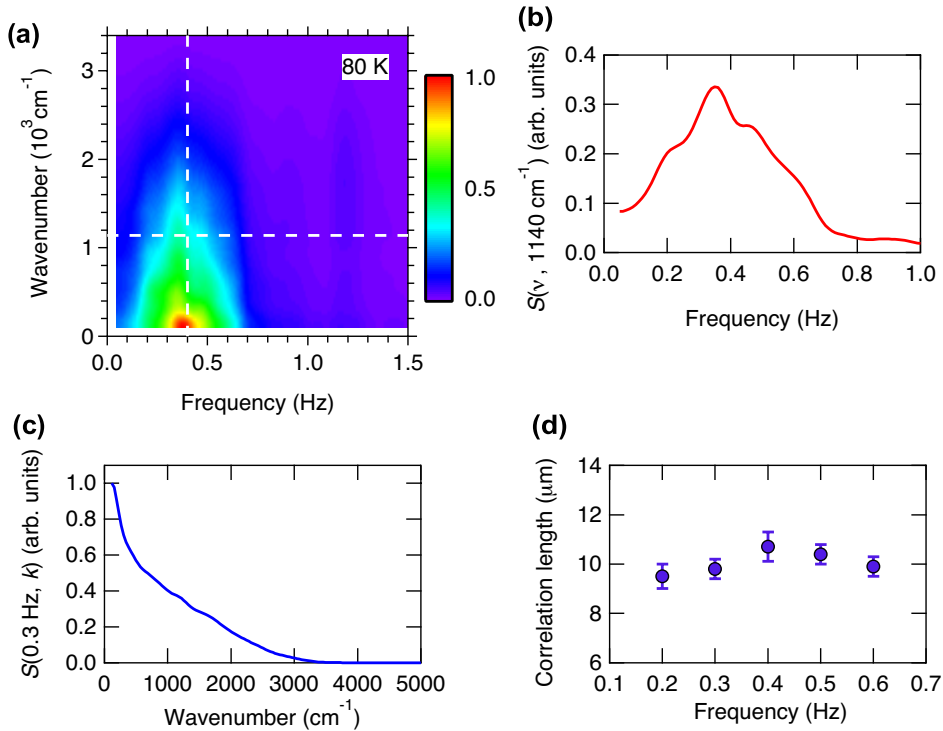


図 5.2 (a) 80 K におけるスペックル強度の動的構造因子。(b) 波数 $k = 1140 \text{ cm}^{-1}$ における動的構造因子の周波数依存性。(c) 周波数 $\nu = 0.3 \text{ Hz}$ における動的構造因子の波数依存性。(d) 空間相関長の周波数依存性。

5.3 動的構造因子の温度依存性

図 5.3 に 70, 75, 80, 90 K における ν - k 空間の動的構造因子を示す。温度によって動的構造因子が大きく変化することがわかった。80 K における動的構造因子の強度が最大で、比較しやすいように、70, 75, 90 K における動的構造因子の強度をそれぞれ 20, 2, 20 倍している。70 K では $\nu = 0 \text{ Hz}$ で波

数方向に沿って構造が観測されるが、その強度は 80 K のそれと比べて非常に小さい。75 K では動的構造因子の強度は強くなり、構造も高周波へ移動している。80 K で動的構造因子の強度は最大となり、90 K ではほとんど構造が観測されなかった。動的構造因子の波数依存性はどの温度でも、図 5.2(d) のような非指数関数減衰を示し、約 1000 cm^{-1} で動的構造因子の強度は $1/e$ となった。この結果は、スペックルパターンの揺らぎの空間相関長は温度に依存せず約 $10 \text{ }\mu\text{m}$ であることを示している。

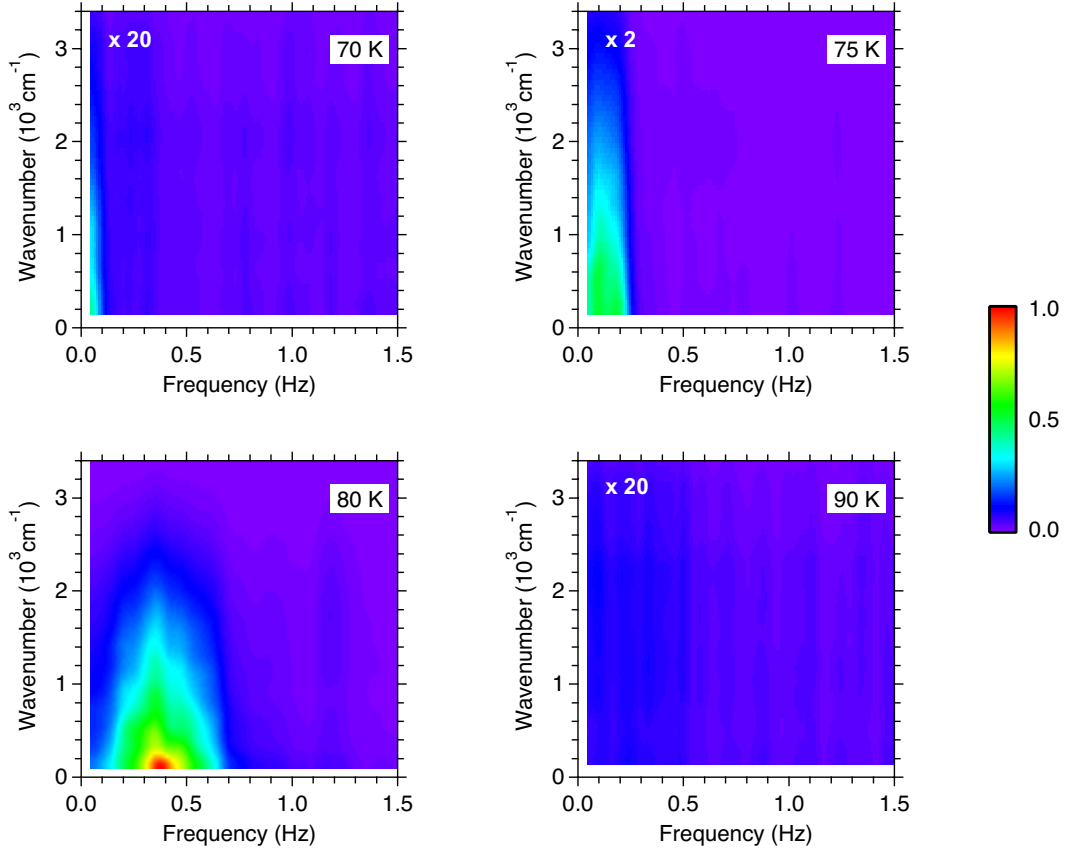


図 5.3 動的構造因子の温度依存性。測定温度は 70, 75, 80, 90 K。80 K の動的構造因子の強度が最大である。構造が見やすいように 70, 75, 90 K では強度をそれぞれ 20, 2, 20 倍している。

5.4 動的因子

動的構造因子の周波数依存性ではピーク構造が観測された。周波数情報をより詳細に得るために動的因子を導出した。動的因子 $\sigma(\nu)$ は動的構造因子を波数空間で積分したものである。

$$\sigma(\nu) = \int S(\nu, k) dk \quad (5.4)$$

動的因子はスペックル強度を場所 \mathbf{r} で時間フーリエ変換を行い、それを全空間で積分した量に対応する (A.4 節にて証明する)。従って動的因子はスペックル強度の揺らぎを周波数空間だけで評価した量

となっている。図 5.4 に異なる温度における動的因子を示す。温度は 70, 75, 77, 80, 82, 90 K である。動的因子の強度は 80 K における動的因子の最大値で規格化している。70 K では僅かにピーク構造の裾が 0 Hz 付近に観測されるが、その強度は非常に小さい。温度とともにピーク構造は強度を増加させながら高周波に移動した。強度は 80 K で最大となり、その後急激に減少した。ピーク構造は 82 K では僅かに観測されたが、90 K ではほとんど消失した。

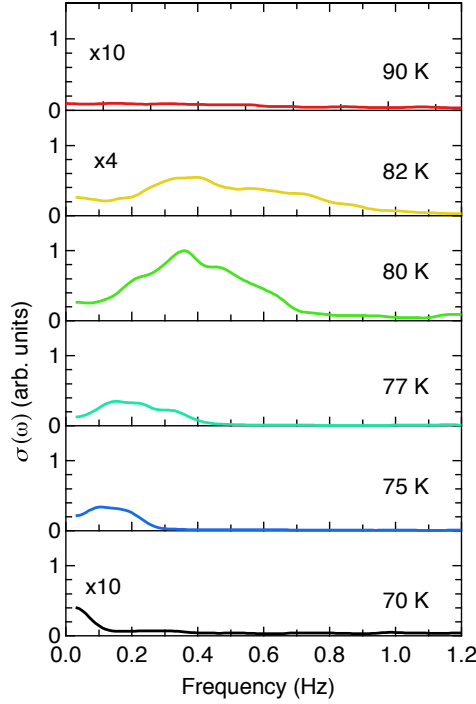


図 5.4 異なる温度における動的因子 $\sigma(\nu)$ 。温度は 70, 75, 77, 80, 82, 90 K である。

図 5.5 は動的因子の強度 A 、ピーク周波数 ν_s 、半値全幅の温度依存性をまとめている。各パラメータはガウス関数 $G(\nu)$,

$$G(\nu) = A \exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu_s}{\sigma}\right)^2\right) \quad (5.5)$$

で動的因子をフィッティングして導出した。図 5.5 で示すように、動的因子の強度、ピーク周波数、半値全幅は温度とともに増加し、80 K で最大値となった。また、どの温度でも半値全幅はピーク周波数と近い値を示している。

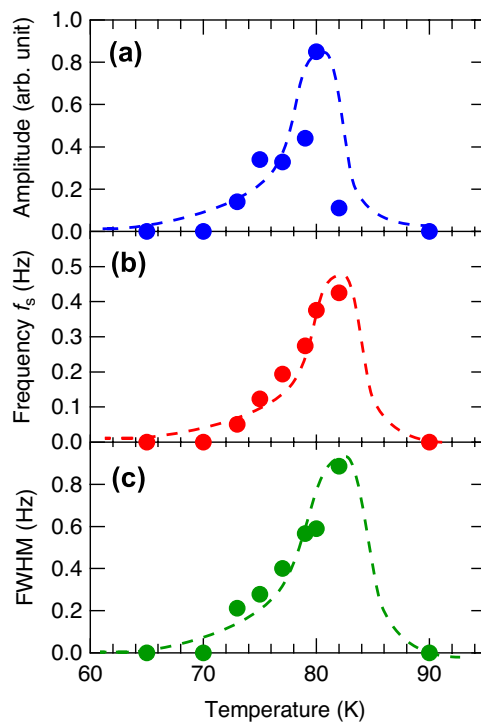


図 5.5 スペックル強度の揺らぎの動的因子の (a) 強度、(b) 周波数、(c) 半値全幅の温度依存性。点線はアイガイドを示している。

5.5 光誘起状態における散逸構造と緩和過程の相関

図 5.6 にスペックル強度の動的因子のピーク周波数 f_s 、及び半値全幅と光誘起状態の緩和レート k_{HS} の相関を示す。動的因子のピーク周波数、及び半値全幅と緩和レートの間には線型相関があることがわかった。これは、振動現象が光誘起状態の緩和に関係していることを示している。半値全幅と緩和レートの線型相関から、動的因子の幅は緩和レートによって決定されていると考えられる。動的因子と緩和レートの線型相関については次章で議論する。

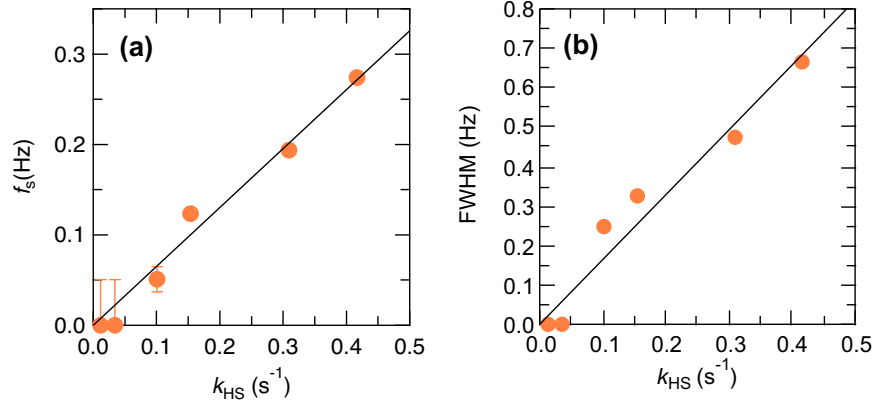


図 5.6 (a) 動的因子のピーク周波数、(b) 半値全幅と光誘起状態の緩和レートの相関。直線は線形フィッティングの結果を示している。

5.6 本章のまとめ

本章では、時間分解イメージング測定で観測されたスペックルパターンの時空間揺らぎの特徴を定量化することを目的とし、スペックル強度から導出した動的構造因子の結果を示した。動的構造因子は、スペックルパターンの時空間揺らぎを周波数、二次元波数空間で示した量である。各周波数成分における動的構造因子が二次元波数空間では等方的で、動的構造因子の波数依存性は波数の絶対値で表せることがわかった。そこで、動的構造因子を周波数-波数空間で議論した。73 から 82 K の温度域では、動的構造因子の周波数依存性でピーク構造を観測した。これは定常光照射下の $\text{Fe(ptz)}_6(\text{BF}_4)_2$ では振動的な挙動を示す散逸構造が発現したことを示している。従って、本研究の目的の一つである光誘起相転移によって生じた散逸構造の観測に成功した。動的構造因子の波数依存性から光誘起状態の空間相関長が約 $10 \text{ }\mu\text{m}$ であることを明らかにした。また、振動現象の温度依存性を調べるために、スペックルパターンの時間変化に特化した動的因子を導出した。動的因子の温度依存性から、振動周波数のピークが温度上昇とともに増加することを明らかにした。更に、振動周波数のピークと光誘起相の緩和レートの間には線形の相関があることがわかった。この結果は、振動現象が光誘起相の緩和と大きく関係していることを意味している。次章では、動的構造因子によって導出された特徴的な結果をそれぞれ議論する。

第 6 章

考察

本章では、4, 5 章で明らかにした光誘起状態における散逸構造の特徴を議論する。これらの議論の前に、6.1 節では測定したスペックルパターンからどのような表面構造が推測されるか、単純なモデルを用いて議論する。6.2 節から 6.4 節では光誘起状態における散逸構造の以下の 3 つの特徴を議論する。

- (1) スピン状態とスペックルパターンの相関。
- (2) 光誘起状態の空間相関長。
- (3) 光誘起状態における散逸構造と緩和の線型相関。

65, 70, 90, 100 K の低温・高温域と 73 から 82 K の中温域では、スピン状態とスペックル強度の時間変化の間に異なる相関を観測した。6.2 節では、各温度における相関の違いから試料表面と内部の物性の違いについて議論する。6.3 節では動的構造因子から導出した光誘起状態の空間相関長について、弾性相互作用を踏まえて議論する。最後に 6.4 節では光誘起状態の振動を現象論的に説明し、定式化する。

6.1 表面構造とスペックルパターン

観測したスペックルパターンから試料の表面構造に関して議論する。本研究ではサブジェクティブスペックルを用いて試料表面構造の変化を調べた。サブジェクティブスペックルは測定系に強く依存するので、多くの光学素子を用いた光学系で測定されたスペックルパターンから表面構造の情報を直接得るのは困難である。そこでまず表面構造が単純な試料を考えて、どのようなスペックルパターンが観測されるかシミュレーションを行なった。図 6.1 はモデルの概略図である。試料として単純な周期関数で表される表面を持った物質を考える。試料に平面波を垂直に入射させると、表面で光があらゆる方向に散乱される。ここで試料の反射率は空間的に均一で、正反射光だけを検出すると仮定する。この仮定の下では、反射された場所によって表面の凹凸の分だけ光路が変わるので、正反射光の位相は空間依存性を示す。サブジェクティブスペックルではレンズを使って正反射光をスクリーンに結像するので、レンズを通過した光には新たに光路差が生じる。単純化のために結像過程では光路差は生じないと仮定して、スクリーン上のスペックルパターンのシミュレーションを行なった。この時、スクリーン上の点 x におけるスペックル強度 $I(x)$ は次式で表される。

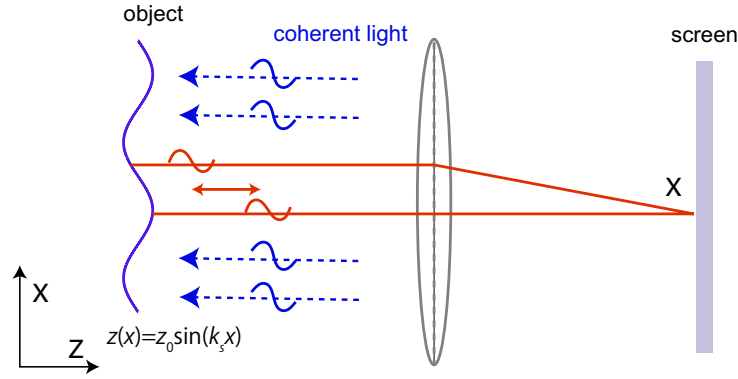


図 6.1 スペックルシミュレーションモデルの概略図。平面光を試料に垂直入射し、その正反射光のみをスクリーンに結像させる。

$$I(x) = \left| \int g(x-y) E_s(y) dy \right|^2 \quad (6.1)$$

$$E_s(x) = E_0 \exp\left[i \frac{2\pi}{\lambda} z(x)\right] \quad (6.2)$$

$$z(x) = z_0 \sin(k_s x) \quad (6.3)$$

ここで、 $g(x)$ は系の装置関数、 $E_s(x)$ は試料表面の場所 x における反射光の電場である。 E_0 は電場振幅、 λ は光の波長である。 $z(x)$ は表面構造を表しており、 z_0 、 k_s は表面構造の振幅、波数である。スペックルパターンが装置関数、特に分解能によってどのように変化するかシミュレーションを行なった。 $z_0/\lambda=5$ 、 $k_s=0.628$ として、表面構造の凹凸が光波長よりも大きい場合を考えた。装置関数としてガウス関数を考え、その半値全幅が系の分解能に対応する。図 6.2 に計算で用いたガウス関数を片対数プロットで示す。計算では分解能を三桁変えて、スペックルパターンを計算した。

図 6.2(b)-(f) に異なる分解能で観測したスペックルパターンを示す。スペックルパターンが分解能によって大きく変化することがわかった。分解能が一番高い図 6.2(b) では、強度の揺らぎはなく、スペックルは観測されていない。分解能が低くなるにつれて、スペックルパターンが現れ始める (図 6.2(c))。但し、スペックル強度の最小値と最大値の差は小さいので、スクリーン上では明点と暗点の違いがあまり観測されない。更に分解能を下げていくと、暗点の強度が 0 となり、明点と暗点の違いが現れるスペックルを観測した (図 6.2(d))。その後、分解能の低下とともに再び強度の最大値と最小値の差が減少していき (図 6.2(e))、最終的に高分解能のときと同じように、スペックルパターンは観測されない (図 6.2(f))。これらのシミュレーションから、表面構造と系の分解能にある条件が成立する時だけ、スペックルが観測できることがわかった。

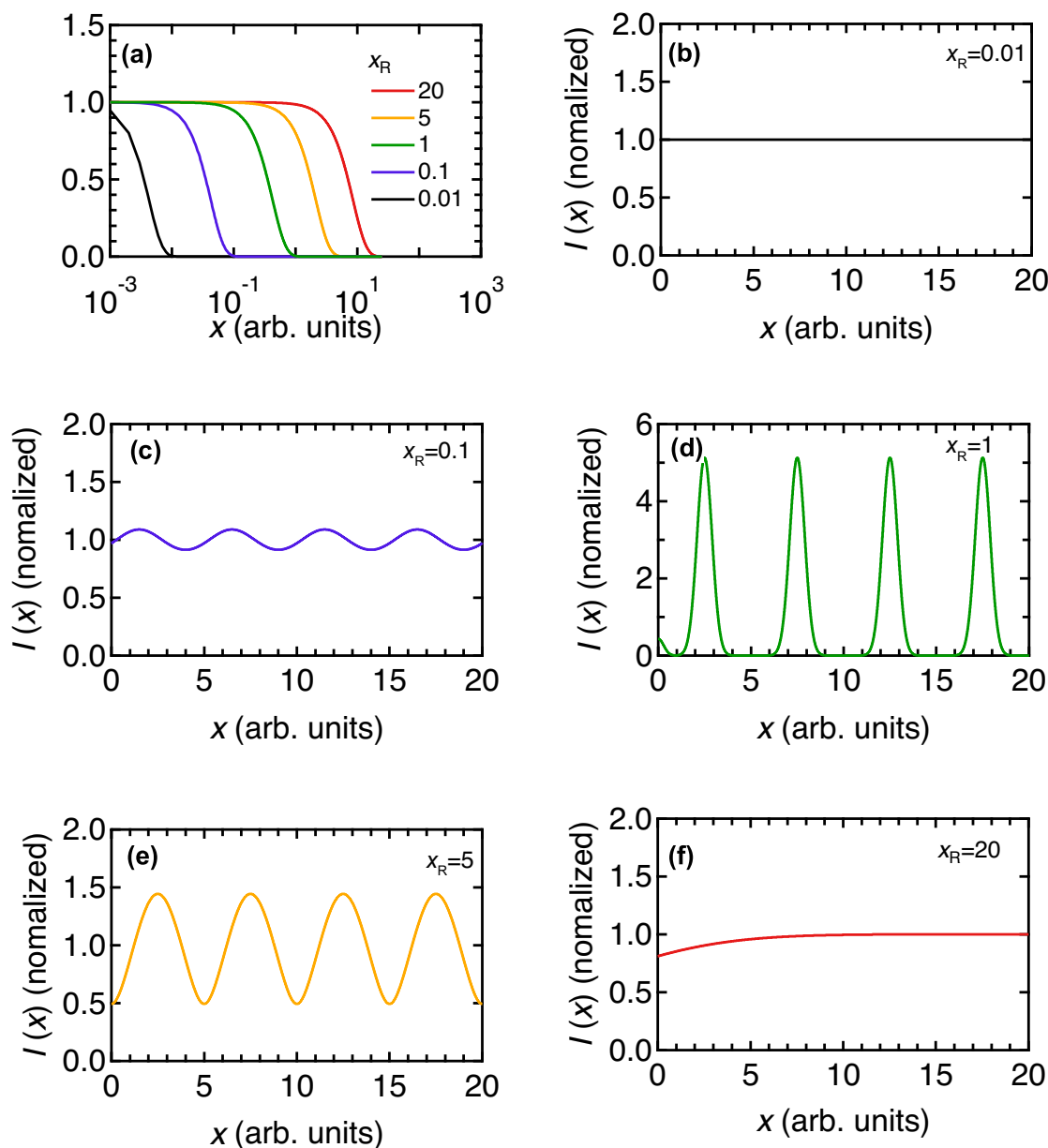


図 6.2 (a) 分解能 (x_R) が異なる系の装置関数。(b)-(f) 観測されるスペクルパターン。分解能はそれぞれ (b)0.01, (c)0.1, (d)1, (e)5, (f)20 である。

スペクルが観測される条件を導出するために、装置関数が δ 関数で表される高空間分解能測定系で観測した場合のスクリーン上の電場を計算した。図 6.3 は (a) 表面構造と (b) 高空間分解能系における電場の空間依存性を示している。電場の実部では特徴的な 2 つの構造が異なる空間領域で観測された。 $x=0$ 付近等で観測した細かく振動する構造と、 $x=2.5$ 等で現れるで緩やかに振動する構造である。以下それぞれ高波数構造、低波数構造と呼ぶことにする。図 6.2(d) と図 6.3(b) を比較すると、高波数構造がスペクル強度の最小値、低波数構造が最大値に対応することがわかった。それぞれの構造の波数を近似を用いて計算した。高波数構造が観測される領域では、表面構造が $z(x) \sim z_0 k_s x$

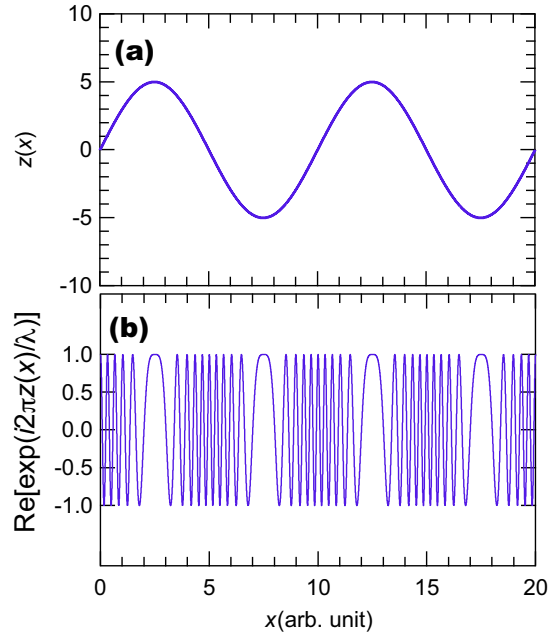


図 6.3 (a) 表面構造と (b) 高空間分解能系で観測されるスクリーン上の電場。

と近似的に表される。従って式 (6.2) から、高波数構造の波数 k_H は $k_H = \frac{2\pi}{\lambda} z_0 k_s$ と表される。一方、低波数構造に対応する領域では、 $(k_s x)^2 \ll 1$ の場合、 $z(x) \sim z_0(1 - (k_s x)^2)$ と近似することができる。低波数構造では、 $x \ll 1/k_s$ の領域で数回振動しているだけなので、その波数 k_L は $k_L \sim k_s$ である。図 6.2 の計算用いたパラメータを用いると、 $k_H=20$, $k_L=0.06$ となり、対応する空間長はそれぞれ、 $x_H=0.05$, $x_L=17$ となる。図 6.2 から、系の分解能 x_R に関して、 $x_H < x_R < x_L$ という関係式が満たされている場合のみ、スペックルが観測できることがわかった。

図 6.2(b) では装置の分解能が $x_R=0.01$ で、 $x_R < x_H$ が満たされている。この時、スクリーン上のスペックルパターンは試料表面の電場 (図 6.3) とほぼ一致しており、スペックルパターンは観測されない。一方、図 6.2(e) のように $x_R > x_L$ が満たされる場合、空間長 x_R の中の電場の積分値がスペックル強度となるので、図 6.2(e) のように強度が一定の構造が観測される。従って x_R との大小でスペックルの強度が決定される。 $x_H < x_R < x_L$ が満たされる場合には、高周波構造強度と低周波構造における強度はそれぞれ低く、高くなり、強度の空間パターンが現れると考えられる。実際の表面構造はもっと複雑であるが、図 6.2 と図 6.3 の比較から、凹凸の変化が分解能内でほとんど変化しない場所はスペックル強度が高いところとなると考えられる。また、 $x_H < x_R$, つまり $2\pi z_0 k_s x_R > \lambda$ が満たされる場所はスペックル強度が低くなる。これは分解能内で波長程度の凹凸の揺らぎがある場所は、スペックルパターン上で暗点となることを意味する。以上の結果から、観測されたスペックルの明点は表面構造が分解能内で波長以下、暗点は波長以上の揺らぎを持っていることが明らかにした。

6.2 スペックル強度の揺らぎとスピン状態

60, 70 K の低温域と 90, 100 K の高温域ではスピン転移とスペックル強度の揺らぎを同時に観測した。スピントロソオーバー錯体ではスピン転移に伴って格子体積が変化するので、それに伴って表面構造が変化し、スペックルパターンが変化したと考えられる。一方、73 ~ 82 K の中温域ではスピン状態が定常状態に達しているが、スペックル強度が揺らぎ続けた。これは中温域では、低温域、高温域とは異なるスピン転移とスペックル強度の揺らぎの相関が成り立っていることを示している。2.7 節で説明したように、定常光照射下でスピノーダル分解によって起こる相分離過程でも HS 割合は一定で光誘起相の空間分布が変化したが、本研究は実験条件がそれとは大きく異なっている。従って、本研究で観測したスペックルパターンの時空間揺らぎは、スピノーダル分解とは異なるメカニズムによって誘起されていると考えられる。

このスピン転移とスペックル強度の揺らぎの相関は、イメージング測定と過渡吸収測定ではプローブしている領域が異なっているからだと考えられる。図 6.4 にはイメージング測定と過渡吸収測定における試料のプローブ領域の違いを示す。時間分解イメージング測定で観測したスペックル強度の揺らぎは、主に表面構造の変化に起因するものである。そのため、スペックル強度の揺らぎは主に試料の表面の情報をプローブしている。一方、スピン状態は、過渡吸収測定において試料の透過光の変化を検出して調べている。従って、スピン状態は試料全体の情報を反映している。イメージ測定における系の焦点深度は約 $15\ \mu\text{m}$ に対し、試料の厚さは約 $100\ \mu\text{m}$ である。つまり、イメージ測定では過渡吸収測定のプローブしている領域の約 15 % しかプローブしておらず、イメージング測定と過渡吸収測定ではプローブしている領域が大きく異なっている。

光は格子を直接励起することができないので、中温域でスペックル強度の揺らぎは、少なくとも試料表面ではスピン転移と格子体積変化が起こっていることを示している。一方、過渡吸収測定から試

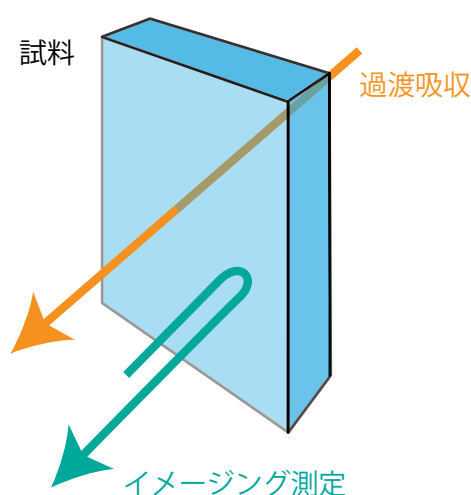


図 6.4 イメージング測定と過渡吸収測定におけるプローブ領域の違い。イメージング測定では主に表面を、過渡吸収測定で物質全体をプローブしている。

料内部のスピン状態は時間変化のない定常状態に達している。この結果は試料の内部と表面では光誘起相転移の効率が異なっていることを示唆している。また、特に 80 K では HS 割合が 0 であることから、表面の方が光誘起相転移が起こり易いことを示唆している。

2.2 節で述べたように、スピントロニクスオーバー錯体では格子歪みに起因した協力効果がスピン状態を決定する上で重要な役割を果たしている。試料の内部では、錯体は必ず他の錯体に囲まれており、格子歪みの影響を強く受ける。一方、表面は内部と比較して自由度が高く格子歪みの効果が小さい。これらの違いによって、試料表面と内部における光誘起相転移の効率の違いが生み出されたと考えられる。Nishino らは、開境界条件下でのスピントロニクスオーバー錯体の光誘起相転移ダイナミクスをモンテカルロシミュレーションを用いて計算し、試料の表面から光誘起相転移が進行していくことを報告している [48]。この計算結果は表面の方が光誘起相転移が起こりやすいことを示しており、我々の考察を支持している。6.4 節では、試料の表面と内部の光誘起相転移効率の違いを考慮して、スペckル強度の揺らぎの振動を現象論的にモデル化する。

6.3 空間相関長

動的構造因子の波数依存性から、スペckル強度の揺らぎの空間相関長が約 $10\ \mu\text{m}$ であることがわかった。約 $1\ \text{nm}$ 程度の錯体間の距離と比較してこの空間相関長は非常に長く、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の光誘起状態が長距離相関を持っていることを示している。2.2 節で説明したように、スピントロニクスオーバー錯体では長距離に及ぶ弾性相互作用が、協力効果の起源として考えられている [39, 49]。局所的な構造変化によって生じた歪みが弾性相互作用によって試料全体に伝えられる。この弾性相互作用によって伝達される協力効果が光誘起状態の振動現象の駆動力になっていると考えられる。

2.6 節で説明した温度ヒステリシス近傍における相境界の移動も、弾性相互作用に起因したものであると考えられている [33, 34]。相境界の移動速度は 1 から $40\ \mu\text{m/s}$ と報告されており [33]、この速度で弾性相互作用が伝わっていると考えられる。本研究でも空間相関長 L_c と光誘起状態の振動のピーク周波数 f_s から、弾性相互作用の伝達速度を導出した。空間相関長内に含まれた錯体間に弾性相互作用が伝達して、光誘起状態の振動が起こっていると考え、弾性相互作用の伝達速度は $v_s = L_c f_s$ で与えられる。ピーク周波数は温度に依存するが、ここでは動的因子の強度が最大であった 80 K における伝達速度を計算した。80 K では $v_s = 27\ \mu\text{m/s}$ となり、相境界の移動速度と良く一致していることがわかった。この結果は、弾性相互作用が光誘起状態の振動現象を誘起する一因となっていることを支持している。

ここで注意すべきは、相境界の移動速度測定と本研究では実験条件が大きく異なっていることである。相境界の移動速度測定で用いた $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ は、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ よりも高温で温度ヒステリシスを持った二段階スピン転移を示しており [33]、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ とは基礎物性が大きく異なっている。また相境界の移動速度を測定した温度は $236.8\ \text{K}$ で、本実験よりも高温である。相境界の移動速度の温度依存性は報告されていないが、光誘起状態の振動現象のピーク周波数は温度に依存するので、それから導出した伝達速度も温度に依存している。温度の効果を議論するためには、スピン転移温度や温度ヒステリシスの幅を考慮したスケールリングが必要で、更なる実験、議論が必要である。しかし、異なる測定法、温度そして物質から近い値の伝達速度が得られたことは、この量がスピントロニクスオーバー錯体において普遍的で重要であることを示唆している。

6.4 現象論モデル

6.4.1 スピン状態と格子体積の非線形相互作用を考えた空間不均一モデル

定常光照射下の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ で観測されたスペックルパターンの振動、及び振動周波数と緩和レートの線形相関を、2つの秩序変数の非線形相互作用を考慮した現象論モデルで議論する。ここで秩序変数としてスピン状態と格子体積を選んだ。時間分解イメージング測定では、試料の表面の格子体積変化がスペックルパターンの揺らぎとして検出される。 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ ではスピン転移に伴って、格子体積変化が起こる。励起初期段階では、格子体積変化はスピン転移の起こった格子に限定される。時間の経過とともに HS 状態の錯体の数が増加し、その数が閾値に達すると、巨視的な構造変化、つまり格子体積変化が協力効果によって巨視的なスケールで起こる [39]。これが低温 (LT) 格子相から高温 (HT) 格子相への光誘起構造相転移である。 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ や他のスピנקロスオーバー錯体の光誘起相転移過程ではスピン状態と格子体積が非線形に相互作用した結果、スピン状態と格子体積が異なるダイナミクスを示すことが報告されている [29,31]。従って、本研究でもスピン状態と格子体積を独立した秩序パラメータとして扱い、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ の光誘起相転移のダイナミクスを記述する。スピン状態と格子体積間の非線形相互作用が本研究で観測された振動現象でも重要な役割を果たしていることが期待される。

図 6.5(a)-(d) に現象論モデルの概略図を示す。このモデルでは、表面における空間的に不均一な格子体積変化によってスペックルパターンの振動が生じると考えている。定常光照射下の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ では、2つのスピン状態 (LS 状態, HS 状態) と 2つの格子状態 (LT 格子, HT 格子) の組み合わせから、LS-LT, LS-HT, HS-LT, HS-HT の 4つの状態が考えられる。分子の大きさと格子体積の不整合から LS-LT, HS-HT 状態は LS-HT, HS-LT 状態よりもエネルギー的に安定である。始状態として、図 6.5(a) で示すような、すべての錯体のスピン状態と格子相が LS 状態、LT 相で

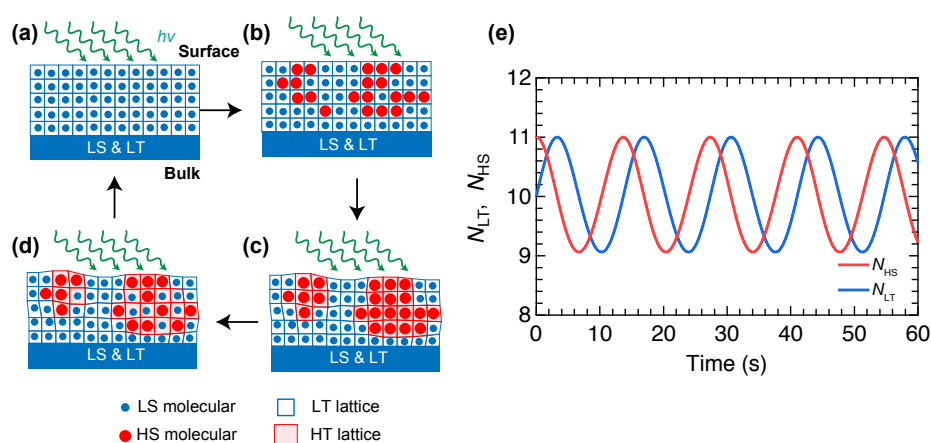


図 6.5 (a)–(d) スペックルパターンの振動の現象論モデル。光照射下の $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ は時間経過とともに (a) → (b) → (c) → (d) → (a) と変化し、光照射が続く限りこのサイクルが続く。(e) 式 (6.4), (6.5) を用いて計算した N_{LT} と N_{HS} の時間変化。計算に用いたパラメータは $J_1 = J_2 = 0.046$, $k_{LT} = k_{HS} = 0.46$, $N_{LT}(0) = 10$, $N_{HS}(0) = 11$ 。

ある系を考える。光照射によって、まず LS 状態から HS 状態へのスピン転移が起こる (図 6.5(b))。LT 格子は HS 状態の錯体には小さいので、LT 格子から HT 格子への格子変化が起こる (図 6.5(c))。ここで注目すべき点は、試料の表面と比較して試料の内部は堅固な構造であるため、試料の内部は LS-LT 状態を保っていることである。表面の HT 格子の割合が増加すると、試料の表面と内部の間に格子歪みが現れる。その結果、表面における LS 状態から HS 状態へのスピン転移、及び LT 相から HT 相への格子体積変化が抑制される。この抑制の効果が光照射効果を上回ると、HS 状態と HT 相の減少が始まり (図 6.5(d))、最終的には LS-LT 状態の始状態に戻る。このスピン転移と格子体積変化のサイクルは、 $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ に光が照射されている限り繰り返される。このサイクルによってスペックルパターンの振動が誘起されていると考えられる。現実の系では、図 6.5(c) と (d) で示されるように試料表面は空間的に不均一な分布を持っており、それが光照射下のスペックルパターンを誘起している。振動過程において格子体積変化は常に同じ場所起こるのではないと考えられる。従って、スペックルパターンのダイナミクスを正確に記述するためには、不均一空間分布を考慮することが必要である。しかしこの場合、この現象論モデルの定式化は非常に困難である。そこで、第一近似としてスペックルパターンの振動が表面における LT 格子、HT 格子の数で特徴づけられると考えて、スペックルパターンの振動の定式化を行なった。

6.4.2 Lotka-Volterra 方程式

前節の第一近似の範囲では、スペックルパターンの時間変化は LT、HT 格子の数の時間変化として表される。スペックルパターンの振動を記述するパラメータとして、表面における LT 格子の数 N_{LT} と HS 状態の錯体数 N_{HS} を用いた。この現象論モデルは N_{LT} と N_{HS} の非線形相互作用を含んだ連立微分方程式で表される。

$$\dot{N}_{\text{LT}} = (-J_1 N_{\text{HS}} + k_{\text{LT}}) N_{\text{LT}} \equiv R_{\text{LT}}(N_{\text{HS}}) N_{\text{LT}} \quad (6.4)$$

$$\dot{N}_{\text{HS}} = (J_2 N_{\text{LT}} - k_{\text{HS}}) N_{\text{HS}} \equiv R_{\text{HS}}(N_{\text{LT}}) N_{\text{HS}} \quad (6.5)$$

ここで J_1 、 J_2 は光照射下におけるスピン状態と格子の相互作用項を表しており、光照射のない系では両方とも 0 である。光照射がない系では、LT 格子の数は増加し、HS 状態の錯体数は減少する。この時の LT 格子の増加レートと HS 状態の緩和レートをそれぞれ k_{LT} 、 k_{HS} で表す。ここで、 J_1 、 J_2 、 k_{LT} 、 k_{HS} は全て正の値である。式 (6.4)、(6.5) の右辺の R_{LT} と R_{HS} は、それぞれ N_{LT} と N_{HS} の増加速度を表している。LT 格子の増加速度 R_{LT} は HS-LT 状態よりも HS-HT 状態の方がエネルギー的に安定であるという協力効果を考慮しており、HS 状態の増加とともに減少する (図 6.5(b) → 6.5(c) に対応)。一方、HS 状態の増加速度 R_{HS} は試料表面と内部の間の格子歪みを考慮している。表面の LT 格子数 N_{LT} が増加すると、試料内部との間の歪みが解消されるため、 R_{HS} が増加する (図 6.5(a) → 6.5(b) に対応)。

式 (6.4)、(6.5) で表される連立微分方程式は Lotka-Volterra 方程式と呼ばれており、図 6.5(e) のような振動解を持つことが知られている [50, 51]。式 (6.4)、(6.5) は解析的に解けないので、定常解近傍の近似解を導出した。定常解では $\dot{N}_{\text{LT}} = \dot{N}_{\text{HS}} = 0$ となり、それを満たす N_{LT} と N_{HS} をそれぞれ N_{LT}^0 、 N_{HS}^0 で表す。式 (6.4)、(6.5) から、 N_{LT}^0 と N_{HS}^0 はそれぞれ $N_{\text{LT}}^0 = k_{\text{HS}}/J_2$ と $N_{\text{HS}}^0 = k_{\text{LT}}/J_1$ となる。 N_{LT}^0 と N_{HS}^0 の近傍では N_{LT} と N_{HS} はそれぞれ次式のように与えられる。

$$N_{\text{LT}} = N_{\text{LT}}^0 + \delta N_{\text{LT}} \quad (6.6)$$

$$N_{\text{HS}} = N_{\text{HS}}^0 + \delta N_{\text{HS}} \quad (6.7)$$

ここで、 δN_{LT} と δN_{HS} はそれぞれ $\delta N_{\text{LT}} \ll N_{\text{LT}}^0$, $\delta N_{\text{HS}} \ll N_{\text{HS}}^0$ を満たす微小量である。式 (6.6), (6.7) を式 (6.4), (6.5) に代入し、 δN_{LT} と δN_{HS} の二乗の項を無視すると、 δN_{LT} と δN_{HS} に関する微分方程式が得られた。

$$\delta \dot{N}_{\text{LT}} = -J_1 N_{\text{LT}}^0 \delta N_{\text{LT}} \quad (6.8)$$

$$\delta \dot{N}_{\text{HS}} = J_2 N_{\text{HS}}^0 \delta N_{\text{HS}} \quad (6.9)$$

式 (6.8), (6.9) をそれぞれ時間微分して、再び式 (6.8), (6.9) に代入すると、 δN_{LT} と δN_{HS} が単振動の方程式に従うことが明らかになった。

$$\delta \dot{N}_{\text{LT}} = -J_1 J_2 N_{\text{HS}}^0 N_{\text{LT}}^0 \delta N_{\text{LT}} = -k_{\text{LT}} k_{\text{HS}} \delta N_{\text{LT}} \quad (6.10)$$

$$\delta \dot{N}_{\text{HS}} = -J_1 J_2 N_{\text{HS}}^0 N_{\text{LT}}^0 \delta N_{\text{HS}} = -k_{\text{LT}} k_{\text{HS}} \delta N_{\text{HS}} \quad (6.11)$$

従って、式 (6.4), (6.5) で表される N_{LT} , N_{HS} は周波数 $f = \sqrt{k_{\text{LT}} k_{\text{HS}}}/2\pi$ で振動する。HS 状態の緩和レート k_{HS} は光誘起状態の緩和ダイナミクスから導出することができる。4.1.2 節で光誘起状態の緩和レートはアレニウス則に従うことを明らかにした。一方、LT 格子の増加レート k_{LT} を実験的に導出するためには、時間分解 X 線構造測定が必要で、本研究で行なった時間分解イメージング測定と過渡吸収分解測定からは得られない。ここでは、 k_{LT} が k_{HS} と同じポテンシャル障壁を持ち、アレニウス則に従うと仮定した。 $k_{\text{LT}} = k_{\text{HS}}$ とすると、 N_{LT} と N_{HS} の周波数は $f = k_{\text{HS}}/2\pi$ と単純化され、周波数と緩和レートの間には線型の相関が成立することがわかった。式 (6.4), (6.5) で表されるスピン状態と格子の非線形相互作用を考えたモデルを用いて、スペックルパターンの振動現象、及び振動周波数と緩和レートの線型相関を再現することに成功した。

Lotka-Volterra 方程式を用いることでピーク周波数と緩和レートの線型相関を記述することができたが、説明できない実験結果も残っている。図 5.5 で示したように、温度上昇とともに動的因子の幅と強度が増加した。図 6.5(e) で示したように、Lotka-Volterra 方程式の解は明確に定義された周波数で振動するので、周波数幅は非常に狭く、動的因子の幅を説明することができない。また、Lotka-Volterra 方程式では動的因子の強度に対応する振動解の振幅は初期値のみで決定されるが、この初期値がどの物理量に対応しているかはわかっていない。このように Lotka-Volterra 方程式で光誘起状態の散逸構造を完全に説明できている訳ではなく、式の改善が必要である。まず、現象論モデルを定式化する段階で行なった第一近似から議論する必要がある。第一近似では空間分布不均一性を平均化して扱っている。散逸構造の一つであるパターン形成の数値モデルでは反応拡散項を含んでおり、空間不均一性を取り入れている [19]。また、光誘起状態の緩和レートが振動現象のピーク周波数や幅を決定していることから、揺らぎの定理を考慮した議論も必要である。光誘起状態の振動現象は完全には理解できていないが、二変数の単純な非線形相互作用を考えて一部の特徴を説明できたことは重要だと考えられる。

6.5 本章のまとめ

本章では、スペックルパターンと試料表面構造の相関、及び光誘起状態における散逸構造の特徴について議論した。本研究ではスペックルパターンの時間変化を測定してきたが、表面構造の特徴は明らかになっていなかった。そこで、単純な表面構造を持った試料からの散乱光で形成されるスペックルパターンを計算し、表面構造とスペックルパターンの相関を調べた。その結果、表面構造の揺らぎの大きさと測定系の空間分解能の大小関係によって、スペックルパターンが大きく変化することがわかった。空間分解能内で光の波長程度の揺らぎの有無で、スペックルパターンの強度が決定されることを明らかにした。

次にスピン状態とスペックルパターンの相関、光誘起状態の空間相関長、そして光誘起状態における散逸構造、及びピーク周波数と緩和レートの線型相関について議論した。73 から 82 K の中温域で HS 割合は定常状態に達しているのに対し、スペックルパターンは揺らぎ続けた。スペックルパターンは試料表面を、HS 割合は主に試料内部をプローブしていることから、この結果は試料の内部に比べ表面の方が光誘起相転移が起こりやすいことを示唆している。これは、試料の表面は自由度が高く、内部に比べ容易に格子体積が変化できるからだと考えられる。また、光誘起状態の振動数と相境界速度から弾性相互作用の伝達速度を計算し、他の実験で得られた値と比較した。この結果、光誘起状態の振動現象は弾性相互作用によって空間的な相関を持っていることがわかった。最後に、光誘起状態における散逸構造の現象論モデルとその定式化を提案した。ここでは、表面におけるスピン状態と格子体積の非線形相互作用を考えた。その結果、振動現象を定性的に説明することができた。この現象論モデルから Lotka-Volterra 方程式と等価な連立微分方程式を導出した。この方程式は振動解を持ち、振動現象のピーク周波数と緩和レートの線型相関を説明することに成功した。この現象論モデルと Lotka-Volterra 方程式は光誘起状態の散逸構造を完全に説明できている訳ではないが、二変数の単純な非線形結合でその特徴を上手く説明することができた。

第 7 章

結論と展望

7.1 本論文の結論

本論文は、定常照射下の光誘起状態の時空間ダイナミクスの特徴を明らかにすること、及び散逸構造を観測することを目的として行なった実験、考察を纏めている。スペckルパターンの時間変化を測定することで、定常光照射下のスピncロスオーバー錯体では光誘起相転移によって振動的挙動を示す散逸構造が発現することを明らかにした。本節では、本論文をまとめ、得られた主要な結果について述べる。

光誘起相転移とは光照射によって巨視的な秩序が形成される現象である。定常光照射下の光誘起状態では、光誘起相が自由運動して動的構造が形成されることが示唆されているが、直接の観測例は報告されていない。これまでの研究から、定常光照射下の光誘起状態は散逸構造を示すことが期待される。そこで、定常光照射下のスピncロスオーバー錯体における光誘起状態の時空間ダイナミクスを、スペckルパターンを測定することで調べた。スピncロスオーバー錯体では光誘起相転移過程で格子体積変化が起こるので、表面構造に敏感なスペckルパターンを測定することで光誘起状態の時空間変化を調べることができる。

試料の一部に光誘起相が存在するような光誘起状態では、スペckルパターンの時空間揺らぎが観測され、その揺らぎは強く温度に依存した。スペckルパターンの時空間揺らぎを定量的に解析するために、動的構造因子を導出した。その結果、スペckルパターンの揺らぎが特定の周波数を持って振動していることを明らかにした。従って、定常光照射下のスピncロスオーバー錯体の光誘起状態は振動的挙動を示す散逸構造を示すことがわかった。またこれは固体系におけるはじめての散逸構造の観測例である。振動周波数と光誘起状態の緩和レートは線型相関を示すことを明らかにした。また、動的構造因子の波数依存性からスペckルパターンの空間相関長が約 $10\ \mu\text{m}$ ということがわかった。

この空間相関長と振動現象をそれぞれ議論した。空間相関長と振動のピーク周波数から弾性相互作用の伝達速度を導出し、他の実験から得られた値と良い一致を示すことがわかった。これは振動現象も弾性相互作用によって駆動されていることを示唆している。また、振動現象を現象論的モデルで説明した。このモデルではスピン状態と格子体積を独立のパラメータとして扱い、その非線形結合によって振動現象が説明できることを明らかにした。また、Lotka-Volterra 方程式を用いて、振動周波数と光誘起状態の緩和レートは線型相関を説明することに成功した。

7.2 今後の課題と展望

観測した光誘起状態の散逸構造の幾つかの特徴は、現象論モデルを用いて説明することができた。しかし、第6章で説明したように未解明な特徴も残っており、更なる議論が必要である。スピנקロスオーバー錯体では微視的なハミルトニアンから出発した計算と現象論モデルが一致すること示されており、その観点からのモデルの改善が必要である。また、振動現象と緩和過程が強く相関を持っていることから、揺らぎの定理等を考えて議論する必要がある。

固体系で散逸構造が観測されたことは大きな成果である。固体中では分子が結晶を構成しているため散逸構造は観測されてこなかったが、光誘起相のような励起状態は自由に運動できるので、本研究では散逸構造が観測された。これまで散逸構造は巨視的な系で観測され、古典力学の枠組みで議論されてきた。しかし、散逸構造が系のサイズにどのように依存するかは未解明である。ナノメートルスケールでは散逸構造は発現するのか、そこでは量子力学的な特徴を持つかなどは興味深い研究対象である。液体・気体系と比較して、固体系では微視的、巨視的なスケールでの理論体系が構築されている。従って、散逸構造の系のサイズ依存性などの解明に適していると考えられる。固体系における散逸構造の観測によって、今後散逸構造の研究対象が広がり、その解明が進展することが期待される。

付録 A

Appendix

A.1 光強度安定化のための負フィードバック回路

この節では光強度を安定させるために作成した負フィードバック回路について説明する。この回路では主にオペアンプを用いてフィードバックを AOM に働きかけている。A.1.1 では回路の主要部分の概略を説明する。それ以降の節では、負フィードバック回路を構成している 5 つの回路部分をそれぞれ説明する。

A.1.1 オペアンプを用いた負フィードバック回路

光強度安定化のための負フィードバック回路はオペアンプを使った差動増幅回路をベースにして設計、作成した。オペアンプは図 A.1 で示された回路記号で表される、2 つの入力端子と 1 つの出力端子を備えた集積回路である。2 つの入力端子の差を増幅して出力する。出力は次式で表される。

$$V_{\text{out}} = A(V_+ - V_-) \quad (\text{A.1})$$

ここで V_+ , V_- , V_{out} はそれぞれ非反転入力端子、反転入力端子、出力の電圧、 A は増幅率である。オペアンプ単体では増幅率 A は数万～数百万と非常に大きく非常に不安定である。そのため、一般的には出力信号を反転入力端子に戻して使用する。この操作は負フィードバックと呼ばれている。単純化のために V_- と V_{out} を短絡させる場合を考える ($V_- = V_{\text{out}}$)。 V_- が平衡値から増大すると、式 (A.1) から V_{out} が減少し、 V_- は平衡値に戻るようにならオペアンプが動作する。また、増幅率 A が非常に高いので、出力が発散しないようにならオペアンプでは $V_+ = V_-$ となる。この特性は仮想接地と呼ばれている。これらの特性を利用してレーザー光の強度安定化を行った。図 A.2 は作成した回路において、AOM のドライバに負フィードバックをかけてる部分を示している。レーザー光の強度はフォトダイオードと抵抗を使って電圧化し、それと基準電圧の差をオペアンプの反転入力端子に入力させ

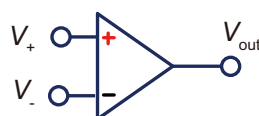


図 A.1 オペアンプの回路記号。

る。オペアンプの入力端子は接地、出力端子は AOM の高周波ドライバに繋がっている。この場合、仮想接地の条件から、光強度に対応する電圧と基準電圧との差が 0 になるよう、AOM のドライバへの電圧が調整され、その結果、光強度は安定化される。図 A.3 は作成した回路の全体図である。この回路は、光検出回路、可変基準回路、差分回路、積分回路、そして電流増幅回路の 5 つの回路から成り立っている。次節からは各回路部分を詳細に説明する。回路の設計は「図解図解・わかる電子回路―基礎から DOS/V 活用まで」(加藤肇、見城尚志、高橋久著、講談社出版)を参考に行った。

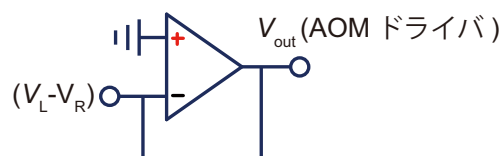


図 A.2 レーザー強度安定化用回路の概念図。 V_L , V_R はそれぞれフォトダイオードで検出した電圧と基準電圧。

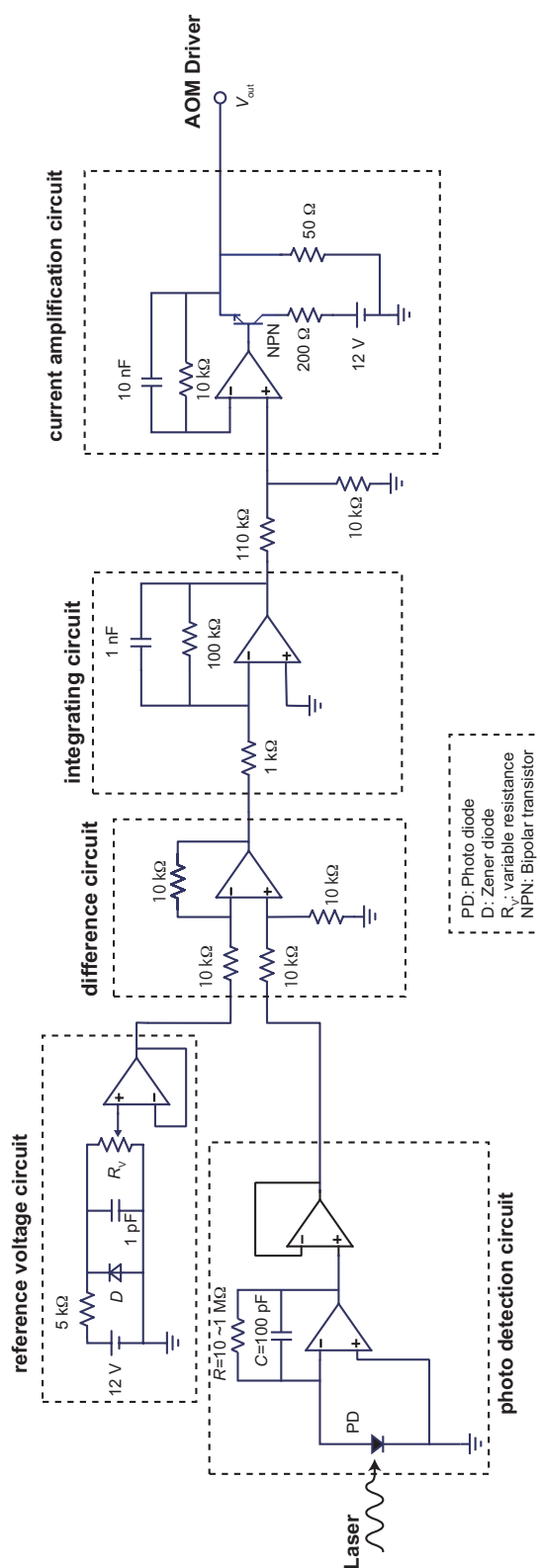


図 A.3 光強度安定化のための負フィードバック回路の全体図。

A.1.2 光検出回路

フォトダイオードに光が照射されると、図 A.4 のように電流 I が流れる。オペアンプ OP1 では入力端子が接地されているので、仮想接地条件で反転入力端子の電圧も 0 となる。この時、OP1 の出力は $V_{out} = RI$ となるので、OP1 では光電流の電圧化が行われている。またオペアンプ OP2 を用いた部分はボルテージフォロアと呼ばれている回路である。この回路では、回路の増幅率を 1 のままで、高インピーダンス入力から低インピーダンス出力へのインピーダンス変換を行っている。ボルテージフォロアの前後の回路は互いに独立になるため、回路設計が容易になる。

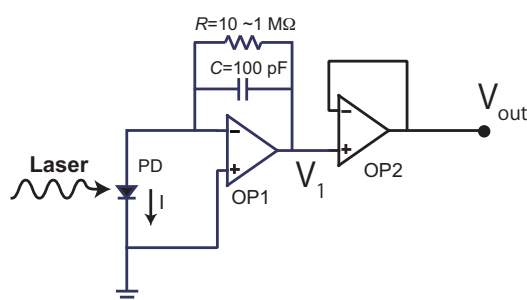


図 A.4 光検出回路。PD はフォトダイオード。

A.1.3 可変基準電圧回路

図 A.5 は可変基準電圧の回路図を示している。DC 電源 12V をツェナーダイオード (HZT7C2) を使って 7 V に降圧した後、可変抵抗を用いて電圧を変化できるようにする。この出力電圧を光検出回路同様、ボルテージフォロア回路に出力し、インピーダンス変換を行った。フィードバックは光検出回路の出力電圧と可変基準電圧との差が 0 になるように働くため、基準電圧を変えて、レーザー光の強度を変化させることができる。

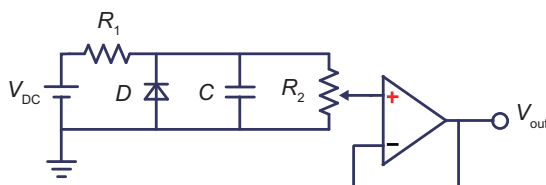


図 A.5 可変基準電圧回路。 $V_{DC}=12\text{ V}$, $R_1=5\text{ k}\Omega$, $R_2=0\sim 10\text{ k}\Omega$, $C=1\text{ pF}$ 。D はツェナーダイオード。

A.1.4 差分増幅回路

図 A.6 は光検出回路の出力電圧と可変基準電圧を入力し、その差分電圧を出力するための差分増幅の回路図を示している。仮想接地を利用すると、図 A.6 の差動増幅回路ではオームの法則から以下の

式が成立する。

$$V_- = \frac{R_1 V_{\text{out}} + R_3 V_1}{R_1 + R_3} \quad (\text{A.2})$$

$$V_+ = \frac{R_4 V_2}{R_4 + R_2} \quad (\text{A.3})$$

抵抗値に $R_1 = R_2$, $R_3 = R_4$ が成り立つ場合、式 (A.3) と $V_+ = V_-$ から

$$V_{\text{out}} = \frac{R_3}{R_1} (V_2 - V_1) \quad (\text{A.4})$$

が成立する。レーザー強度を安定化させる場合、 V_2 に光検出回路の出力、 V_1 に可変基準電圧回路の出力を入力する。

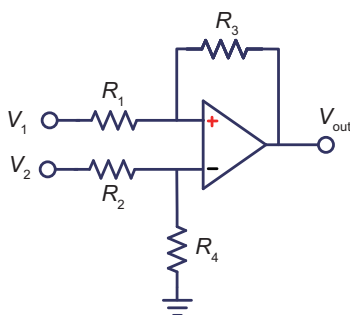


図 A.6 差動増幅回路。

A.1.5 積分回路

この回路で光強度安定化のための負フィードバックを行っている。光検出回路の出力と基準電圧の差を V_{in} に入力する。オペアンプの入力端子が接地されているため、仮想接地から V_{in} が 0 になるようにオペアンプから AOM のドライバに信号が出力される。抵抗と回路は高周波フィルタの役割を果たしている。この回路は、カット周波数 $f_c = 1/2\pi R_1 C$ より高周波数では動作しない。

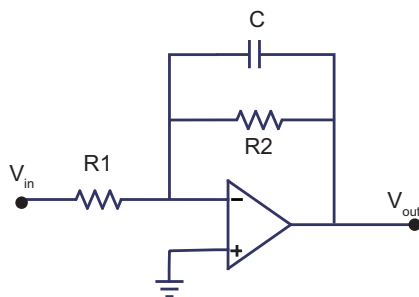


図 A.7 積分回路。NPN はバイポーラトランジスタ。R1=1 kΩ, R2=100 kΩ, C=1 nF。

A.1.6 電流増幅回路

図 A.8 でオペアンプはボルテージフォロワの役割で、インピーダンス変換を行っている。このオペアンプの出力電圧を AOM のドライバに出力するが、電流が非常に小さい。AOM のドライバの入力インピーダンスは 50Ω で、電圧は最大 1 V かける必要があるので、最大 20 mA の電流を回路から出力する必要がある。そこでオペアンプの出力にバイポーラトランジスタを用いたエミッタフォロワ回路を追加した。

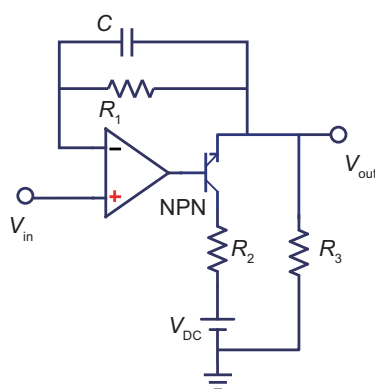


図 A.8 電流増幅回路。 $V_{DC} = 12\text{V}$, $R_1 = 10\text{k}\Omega$, $R_2 = 200\Omega$, $R_3 = 50\Omega$, $C = 1\text{ nF}$

A.2 Wiener=Khinchin 定理の証明

Wiener=Khinchin 定理とはパワースペクトル密度が対応する自己相関関数のフーリエ成分と一致するを示した定理である。ここでは Wiener–Khinchin 定理を説明する。動変数 $x(t)$ のパワースペクトルは、次式で表されるようにフーリエ成分の大きさの二乗で定義される。

$$I(\omega) \equiv \left| \int x(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (\text{A.5})$$

一方、動変数 $x(t)$ の自己相関関数 $C(t)$ は次式で定義される。

$$C(t) \equiv \int x^*(\tau) x(\tau + t) d\tau \quad (\text{A.6})$$

ここで $x^*(t)$ は $x(t)$ の複素共役である。相関関数のフーリエ成分 $C(\omega)$ は次式で与えられる。

$$C(\omega) = \int C(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{A.7})$$

$$= \int x^*(\tau) x(\tau + t) e^{i\omega t} dt d\tau \quad (\text{A.8})$$

$$= \int x^*(\tau) x(t) e^{-i\omega\tau} e^{i\omega t} dt d\tau \quad (\text{A.9})$$

$$= \int x^*(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \int x(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{A.10})$$

$$= \left(\int x(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \right)^* \left(\int x(t) e^{i\omega t} dt \right) \quad (\text{A.11})$$

$$= |I(\omega)|^2 \quad (\text{A.12})$$

A.3 離散フーリエ変換における窓関数

本研究では、スペックルパターンの時間分解イメージ測定を行なったので、スペックル強度は時間 t と場所 $\mathbf{r} = (x, y)$ の関数として与えられる。従って、スペックルパターンの動的構造因子は次式で与えられる。

$$S(\nu, \mathbf{k}) = \left| \int I(t, \mathbf{k}) e^{-i2\pi(\mathbf{k}\mathbf{r} - \nu t)} dt d^2\mathbf{r} \right|^2 \quad (\text{A.13})$$

ここで $I(t, \mathbf{r})$ は時間 t と場所 \mathbf{r} におけるスペックル強度、 ν は周波数、 \mathbf{k} は二次元波数ベクトルである。式 (A.13) の積分区間は $[-\infty, \infty]$ であるが、スペックル強度のデータ数は有限数である。有限数データのフーリエ変換は離散フーリエ変換が用いられる (discrete Fourier transformation, DFT)。DFT では積分区間を広げるために、元のデータの元のデータが繰り返されると仮定して、フーリエ変換を行っている。しかし、図 A.9(a) のような周期関数 $A(t)$ では、データの始めの点 ($t=0$) と終わりの点 ($t=10$) の値が異なっており、データの繋ぎ目が不連続となる。図 A.9(b) は周期関数 $A(t)$ の青曲線はフーリエ振幅を示している。 $A(t)$ は周期関数なので、周波数空間では鋭いピークを持つはずであるが、高周波に裾を引いたフーリエ成分が現れる。これはデータの不連続性に依るものである。この不連続性の影響を緩和するために用いられるのが、窓関数である。窓関数として多くの関数が提案されているが、本研究では Hanning 関数を用いた。データ長が N 個のデータをフーリエ変換する際に用いる Hanning 関数は次式で与えられる。

$$h(n) = 0.5 - 0.5 \cos\left(\frac{2\pi n}{N-1}\right) \quad (n = 0, 1, \dots, N-1) \quad (\text{A.14})$$

データと Hanning 関数の積は始点と終点が 0 となるので、データの不連続性が解消される。図 A.9(b) の赤曲線は窓関数として Hanning 関数を用いたフーリエ変換の結果である。窓関数を用いない時と比べ、ピークの裾がなくなっている。窓関数を用いた DFT は強度の大きいピークの裾に隠れてしまったピークの検出に有効である。

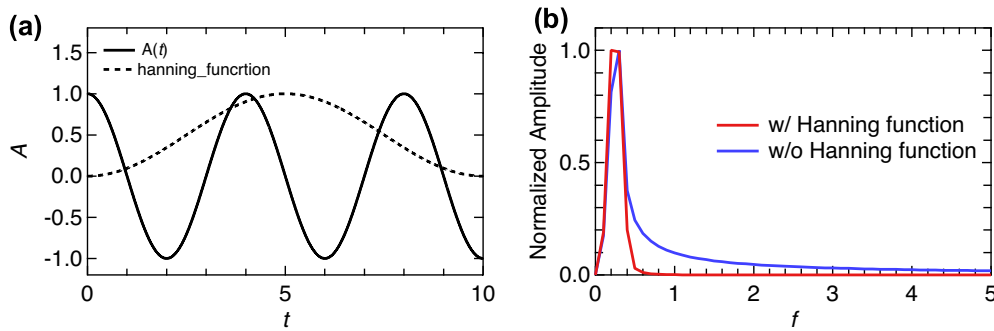


図 A.9 (a) 周期関数 $A(t)$ と Hanning 関数。(b) $A(t)$ のフーリエ成分の振幅。青曲線は窓関数を使わず、赤曲線は窓関数を使って DFT を行なった。

A.4 動的因子

ここでは、 $I(t, x)$ のフーリエ成分を以下のように表記することにする

$$I_\nu(\nu, x) \equiv \int I(t, x) e^{i2\pi\nu t} dt \quad (\text{A.15})$$

$$I_{\nu,k}(\nu, k) \equiv \int I(t, x) e^{i2\pi(kx - \nu t)} dt dx \quad (\text{A.16})$$

動的因子 $\sigma(\nu)$ は以下のように式変形できる。

$$\sigma(\nu) = \int S(\nu, k) dk \quad (\text{A.17})$$

$$= \int |I_{\nu,k}(\nu, k)|^2 dk \quad (\text{A.18})$$

$$= \int \left| \int I_\nu(\nu, x) e^{-i2\pi kx} dx \right|^2 dk \quad (\text{A.19})$$

$$= \int \int \int I_\nu^*(\nu, x') I_\nu(\nu, x) e^{-i2\pi(x-x')k} dx dx' dk \quad (\text{A.20})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int \int \delta(x - x') I_\nu^*(\nu, x') I_\nu(\nu, x) dx dx' \quad (\text{A.21})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int I_\nu^*(\nu, x) I_\nu(\nu, x) dx \quad (\text{A.22})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int |I_\nu(\nu, x)|^2 dx \quad (\text{A.23})$$

従って、動的因子はスペckル強度を場所 \mathbf{r} で時間フーリエ変化を行い、それを全空間で積分した量に対応する

謝辞

本論文は京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野 光物性研究室における研究をまとめたものである。本論文の最後として、お世話になった方々にお礼を申し上げたいと思います。

指導教官である田中耕一郎教授には、懇切丁寧に、時には厳しく指導していただきました。田中教授の幅広い知識に基づいた多様な物の見方にはいつも驚かされました。田中教授の分野にとらわれない物の見方に刺激を受け、本研究分野では見つかっていなかった物理現象を観測できたと思っております。また私生活でも多くの助言を頂きましたし、貴重な体験もさせて頂きました。学部四回生から数えて9年間のご指導を心より感謝致します。

中暢子准教授には光物性分野の基礎知識を多く指導して頂きました。私が研究室に入ってから中准教授がに赴任するまでの2年間、光物性研究室は研究や輪読の本も含め、光物性のスタンダードから少し外れた研究を行っていたと思います。中准教授の研究によって光物性分野の基礎知識が身近な研究として感じる事ができ、深めることができました。また、私が弱音を吐いている時には、優しく笑顔で励ましていただきました。心より感謝致します。

元光物性研究室スタッフである白井正伸助教、永井正也助教には光学系の基礎から設計まで熱心にご指導していただきました。白井正伸助教には電子回路の設計の指導もして頂きました。本研究では実験系の構築が重要な比重を占めており、お二方がいなければ達成できませんでした。お二方のご指導に深く感謝致します。

フランス、トゥールズ大学の Azzdine Bousseksou 教授、筑波大学の塩寛紀教授、二瓶雅之准教授には試料を提供していただきました。お三方が合成した高品質の試料のおかげで、新しい現象を観測することができました。この場にて深く感謝を述べたいと思います。

京都大学化学研究所元素科学国際研究センターの金光義彦教授には、厳しくかつ丁寧に、研究への心構え、論文の書き方などを指導していただきました。金光教授の指導は本論文執筆でも十分に活かすことができたと思っております。心より感謝致します。

光物性研究室の方々には研究から私生活まで大変お世話になりました。特に同じ分野を研究していた、毛利真一郎氏、渡邊浩氏、大西義人氏には長時間の議論や実験に付き合ってもらいました。お三方共、非常に頑固で議論が平行線を辿ることが多々ありましたが、この分野の理解を深める助けとなりました。知識と経験が豊富な先輩や、鋭い感覚を持った後輩達と過ごした光物性研究室の日々は私の一生の宝物の一つになりました。私が関わった全ての光物性研究室のメンバーに心から感謝致します。

京都大学化学研究所元素科学国際研究センターの金光研究室のメンバーには、光物性研究室卒業後、大変お世話になりました。光物性研究室とは全く異なる環境が刺激になりました。この場にて深

く感謝を述べたいと思います。

最後に本研究、そして学生生活を支援してくれた家族と眞恵梨香さんに深く感謝を致します。

参考文献

- [1] H. Haken, *Laser Light Dynamics* (North-Holland Pub. Company, 1985).
- [2] J. R. Ackerhalt, P. W. Milonni, and M. L. Shih, Phys. Rep. **128**, 205 (1985).
- [3] K. Nasu, *Photoinduced Phase Transitions* (World Scientific Publishing, 2004).
- [4] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, and T. Koda, Phys. Rev. B **42**, 6853 (1990).
- [5] S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **88**, 057402 (2002).
- [6] E. Collet, M.-H. Lemee-Cailleau, M. B.-L. Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, and P. Rabiller, Science **300**, 612 (2003).
- [7] H. Uemura and H. Okamoto, Phys. Rev. Lett. **105**, 258302 (2010).
- [8] A. Cavalleri, C. Tóth, C. Siders, J. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. Kieffer, Phys. Rev. Lett. **87**, 237401 (2001).
- [9] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, and S. Koshihara, Science **307**, 86 (2005).
- [10] N. Tajima, J. Fujisawa, N. Naka, T. Ishihara, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 511 (2005).
- [11] Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **84**, 3181 (2000).
- [12] N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J. C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki, and K. Tanaka, Phys. Rev. B **69**, 020101 (2004).
- [13] P. Gütllich and H. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III*, vol. 233–235 of *Topics in Current Chemistry* (Springer, 2004).
- [14] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto, Science **272**, 704 (1996).
- [15] S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, and T. Koda, Phys. Rev. Lett. **68**, 1148 (1992).
- [16] S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, and T. Koda, Phys. Rev. B **52**, 6265 (1995).
- [17] F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, and A. Goujon, Eur. Phys. Lett. **77**, 30007 (2007).
- [18] 蔵元由紀, リズム現象の世界 (東京大学出版, 2006).
- [19] 三村昌泰, パターン形成とダイナミクス (東京大学出版, 2006).
- [20] S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, and T. Luty, J. Phys. Chem. B **103**, 2592 (1999).
- [21] K. Ichiyangagi, J. Hébert, L. Toupet, H. Cailleau, P. Guionneau, J. F. Létard, and E. Collet,

- Phys. Rev. B **73**, 060408 (2006).
- [22] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, and W. Nicolazzi, Chem. Soc. Rev. **40**, 3313 (2011).
- [23] M. Sorai and S. Seki, J. Phys.Chem. Sol. **35**, 555 (1974).
- [24] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, and E. Müller, Chem. Phys. **68**, 65 (1982).
- [25] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, Phys. Rev. B **62**, 14796 (2000).
- [26] B. Hôo, K. Boukheddaden, and F. Varret, Eur. Phys. J. B **17**, 449 (2000).
- [27] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser, Chem. Phys. Lett. **105**, 1 (1984).
- [28] S. Bonhommeau, G. Molnár, S. Cobo, D. Ostrovskii, and A. Bousseksou, Polyhedron **28**, 1610 (2009).
- [29] H. Watanabe, H. Hirori, G. Molnár, A. Bousseksou, and K. Tanaka, Phys. Rev. B **79**, 180405 (2009).
- [30] J. Degert, N. Lascoux, S. Montant, S. Létard, E. Freysz, G. Chastanet, and J. F. Létard, Chem. Phys. Lett. **415**, 206 (2005).
- [31] H. Watanabe, N. Bréfuel, S. Mouri, J. P. Tuchagues, E. Collet, and K. Tanaka, Eur. Phys. Lett. **96**, 17004 (2011).
- [32] S. Pillet, J. Hubsch, and C. Lecomte, Eur. Phys. J. B **38**, 541 (2004).
- [33] S. Bedoui, G. Molnár, S. Bonnet, C. Quintero, H. J. Shepherd, W. Nicolazzi, L. Salmon, and A. Bousseksou, Chem. Phys. Lett. **499**, 94 (2010).
- [34] S. Bedoui, M. Lopes, W. Nicolazzi, S. Bonnet, S. Zheng, G. Molnár, and A. Bousseksou, Phys. Rev. Lett. **109**, 135702 (2012).
- [35] A. Bousseksou, G. Molnár, J. A. Real, and K. Tanaka, Coord. Chem. Rev. **251**, 1822 (2007).
- [36] P. Franke, J. Haasnoot, and A. Zuur, Inorg. Chim. Acta. **59**, 5 (1982).
- [37] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, and H. Spiering, Inorg. Chem. **24**, 2174 (1985).
- [38] A. Oulamara, G. Tribillon, and J. Duvernoy, J. Mod. Opt. **36**, 165 (1989).
- [39] A. Hauser, J. Jefti, H. Romstedt, and R. Hinek, Coord. Chem. Rev. **190–192**, 471 (1999).
- [40] C. Chong, H. Mishra, K. Boukheddaden, S. Denise, G. Bouchez, E. Collet, J.-C. Ameline, A. D. Naik, Y. Garcia, and F. Varret, J. Phys. Chem. B **114**, 1975 (2010).
- [41] N. O. Moussa, G. Molnár, X. Ducros, A. Zwick, T. Tayagaki, K. Tanaka, and A. Bousseksou, Chem. Phys. Lett. **402**, 503 (2005).
- [42] K. Kusz, P. Gülich, and H. Spiering, Top. Curr. Chem. **234**, 129 (2004).
- [43] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields* (Interscience, New York, 1966).
- [44] G. Cloud, Exp. Tech. **31**, 15 (2007).
- [45] G. Cloud, Exp. Tech. **31**, 17 (2007).
- [46] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (Courier Dover Publications, 2002).
- [47] S. K. Sinha, J. Phys. Cond. Mat. **13**, 7511 (2001).
- [48] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, K. Boukheddaden, and F. Varret, Phys. Rev. B

- 82**, 020409 (2010).
- [49] S. Miyashita, Y. Konishi, M. Nishino, H. Tokoro, and P. A. Rikvold, *Phys. Rev. B* **77** (2008).
- [50] A. J. Lotka, *J. Wash. Acad. Sci.* **22**, 461 (1932).
- [51] J. Voltera, *Nature* **118**, 558 (1926).

外部発表

公表論文

- (1) T. Nishihara, A. Bousseksou, and K. Tanaka,
 "Dissipative structure in the photo-induced phase under steady light irradiation in the spin crossover complex",
 Optics Express, **21**, Issue 25, 31179(2013).

参考論文

- (1) T. Nishihara, M. Nihei, H. Oshio, and K. Tanaka.
 "The light-induced spin transition of tetranuclear spin crossover complex $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ ",
 Journal of Physics: Conference Series **148**, 012033(2009).
- (2) T. Nishihara, Y. Yamada, and Y. Kanemitsu,
 "Dynamics of exciton-hole recombination in hole-doped single-walled carbon nanotubes",
 Physical Review B, **86**, 075449 (2012).
- (3) T. Nishihara, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami and Y. Kanemitsu,
 "Excited states in Cycloparaphenylenes: Dependence of optical properties on ring length",
 The Journal of Physical Chemistry Letters, **3**, 3125 (2012).
- (4) T. Nishihara, Y. Yamada, M. Okano, and Y. Kanemitsu,
 "Trion formation and recombination dynamics in hole-doped single-walled carbon nanotubes",
 Applied Physics Letter, **103**, 023101 (2013).

国際会議発表

- (1) S. Mouri, T. Nishihara, N. O. Moussa, S. Bonhommeau, G. Molnr, J. -A. Real, A. Bousseksou, and K. Tanaka,
 "Relaxation from photo-induced states in the binuclear spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$ ",
 Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials, 東京大学, 2006年11月.

- (2) T Nishihara, H. Watanabe, S. Mouri, M. Nihei, H. Oshio, and K. Tanaka.
 "The light-induced spin transition of tetranuclear spin crossover complex $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ "
 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, 京都大学, 2008 年 6 月.
- (3) T. Nishihara, M. Nihei, H. Oshio, and K. Tanaka.
 "Control of the macroscopic phase by utilizing the large difference in the extinction length"
 3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena, 大阪市立大学, 2008 年 11 月.
- (4) T. Nishihara, G. Molnr, J. -A. Real, A. Bousseksou, and K. Tanaka,
 "Light-induced spin transition dynamics in the spin crossover complex $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ at low temperature" ,
 5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics, レンヌ大学, 2009 年 10 月.
- (5) T. Nishihara, G Molnr, J. -A. Real, A. Bousseksou, and K. Tanaka,
 "A new-metastable state induced by inverse LIESST" ,
 Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials, 筑波大学, 2010 年 2 月.
- (6) T. Nishihara, M. Okano, and Y. Kanemitsu,
 "Dynamics of excitons and trions in single-walled carbon nanotubes",
 221st ECS Meeting, Seattle, United Status, 2012 年 5 月.
- (7) T. Nishihara, M. Okano, Y. Yamada and Y. Kanemitsu,
 "Exciton recombination dynamics in hole-doped single-walled carbon nanotubes",
 Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, 奈良, 2012 年 6 月.
- (8) T. Nishihara, M. Okano, Y. Yamada and Y. Kanemitsu,
 "Quantized exciton recombination dynamics in single- walled carbon nanotubes" ,
 The 7th International Conference on Nanophotonics (ICNP)/The 3rd Conference on Advances in Optoelectronics and Micro/Nano Optics (AOM), 香港, 2013 年 5 月.
- (9) T. Nishihara, M. Okano, Y. Yamada and Y. Kanemitsu,
 "Quantized exciton-hole recombination in hole-doped single-walled carbon nanotubes" ,
 The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), 石川, 2013 年 6 月.

国内会議発表

- (1) 西原大志, 渡辺浩, 毛利真一郎, 二瓶雅之, 大塩寛紀, 田中耕一郎.
 "四核スピントロニクスオーバー錯体 $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ の光誘起状態の励起波長依存性" ,

- 第 18 回光物性研究会, II B-60, 大阪市立大学, 2007 年 12 月.
- (2) 西原大志, 渡辺浩, 毛利真一郎, 二瓶雅之, 大塩寛紀, 田中耕一郎,
 ”四核スピントロニクスオーバー錯体 $[\text{Fe}_4(\text{CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$ における光誘起状態の励起
 波長依存性と生成緩和ダイナミクス”,
 日本物理学会第 63 回年次大会, 24aYH-11, 近畿大学, 2008 年 3 月 (口頭発表).
- (3) 西原大志, 渡辺浩, G. Molnar, A. Real, A. Bousseksou, 田中耕一郎,
 ”スピントロニクスオーバー錯体 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ の低温における光誘起スピン転
 移ダイナミクス”,
 日本物理学会第 64 回年次大会, 28pPSA-53, 立教大学, 2009 年 3 月.
- (4) 西原大志, G. Molnar, A. Real, A. Bousseksou, 田中耕一郎,
 ”スピントロニクスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ の光照射下におけるスピン転移ダイナミ
 クス”,
 日本物理学会第 65 回年次大会, 20pHL-9, 岡山大学, 2010 年 3 月.
- (5) 西原大志, S. Lionel, A. Bousseksou, 田中耕一郎,
 ”スピントロニクスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ における光照射下のスピン時空間ダイナミ
 クス”,
 日本物理学会 2010 年秋季大会, 23aRC-6, 大阪府立大学, 2010 年 9 月.
- (6) 西原大志, 田口誠二, 岡野真人, 樹本好央, 太野垣健, 金光義彦,
 ”単層カーボンナノチューブの励起子複合体の緩和ダイナミクス”,
 日本物理学会秋季大会, 24aTL-14, 富山大学, 2011 年 9 月.
- (7) 西原大志, 山田泰裕, 金光義彦,
 ”ホールドープした単層カーボンナノチューブの励起子緩和ダイナミクス”,
 日本物理学会第 67 回年次大会, 25aCF-2, 関西学院大学, 2012 年 3 月.
- (8) 西原大志, 山田泰裕, 金光義彦,
 ”正孔ドープされた単層カーボンナノチューブにおける励起子緩和ダイナミクス”,
 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16p-B2-12, 早稲田大学, 2012 年 3 月.
- (9) 西原大志, 岡野真人, 山田泰裕, 金光義彦,
 ”正孔ドープされた単層カーボンナノチューブにおける励起子・荷電励起子の緩和ダイナミク
 ス”,
 日本物理学会 2012 年秋季大会, 19pEC-9, 横浜国立大学, 2012 年 9 月.
- (10) 西原大志, 岡野真人, 山田泰裕, 金光義彦,
 ”正孔ドープされた単層カーボンナノチューブにおける励起子・荷電励起子の生成・緩和ダイ
 ナミクス”,
 日本物理学会第 68 回年次大会, 26aXP-1, 広島大学東広島キャンパス, 2013 年 3 月.
- (11) 西原大志, 瀬川泰知, 伊丹健一郎, 金光義彦,
 ”一次元ナノリング・シクロパラフェニレンにおける励起状態ダイナミクスのサイズ依存性”
 日本物理学会 2013 年秋季大会徳島大学, 25aDF-8, 徳島大学, 2013 年 9 月.

その他 (受賞歴等)

- (1) Poster Award: Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials,
"A new-metastable state induced by inverse LIESST",
筑波大学, 2010 年 2 月.
- (2) GCOE Poster Award: GCOE Symposium: Emerging Frontiers of Physics,
"Nonequilibrium fluctuation of photo-induced phase under steady light irradiation in the
spin crossover complex",
京都大学, 2011 年 2 月.